
ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МЕЖДУВЕДОМСТВЕННЫЙ ЛИТОЛОГИЧЕСКИЙ КОМИТЕТ

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1980

Academy of Sciences of the USSR
The Interdepartement Committee of Litologie
THE NATURAL ZEOLITES

В книге обсуждается все многообразие геологических проблем, связанных с природными цеолитами; выдвигается принципиально новый аспект проблемы цеолитов — возможность их использования как индикаторов определенных геологических обстановок для решения важнейших проблем современной теоретической геологии; приводится описание разнообразных проявлений цеолитовой минерализации в различных породах; большое внимание уделено распространению цеолитов в океанических отложениях, в вулканогенно-осадочных комплексах областей, переходных от континентов к океанам, в породах офиолитовых комплексов.

Ответственный редактор
А.Г. КОССОВСКАЯ

Responsible editor
A.G. KOSSOWSKAYA

ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Утверждено к печати Межведомственным литологическим комитетом

Редактор А.И. Лебедев. Редактор издательства Л.С. Тпельзон

Художественный редактор С.А. Литвак. Технический редактор Н.М. Бурова

ИБ № 17142

Подписано к печати 24.05.80. Т-08541. Формат 70 × 108 1/16. Бумага офсетная № 1

Печать офсетная. Усл.печ.л. 19,6 + 0,7 вкл. Уч.-изд.л. 21,8.

Тираж 750 экз. Тип. зак. 1290. Цена 3р. 30к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

ПРЕДИСЛОВИЕ

В сборнике опубликованы материалы Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование цеолитов", который был организован Комиссией по генетической минералогии и физическим методам исследования минералов, Межведомственным литологическим комитетом АН СССР и Геологическим институтом АН СССР. Семинар состоялся в г. Звенигороде в конце 1978 г. В нем приняло участие 160 человек, представлявших 40 организаций (академические и отраслевые институты, университеты, вузы, различные предприятия народного хозяйства) из 20 городов.

Настоящее совещание является четвертым, которое проводит начиная с 1961 г. Комиссия по минералогии и физическим методам Межведомственного литологического комитета. Общим для всех проведенных совещаний является их методологическая целеустремленность, которая заключается в выявлении возможностей применения современных прецизионных методов исследования и экспериментальных работ для решения крупных генетических проблем, наиболее актуальных для данного этапа развития литологии. В настоящий момент таким объектом являются цеолиты.

Организация и программа семинара впервые ставили задачей обсуждение всего многообразия проблем, связанных с геологией и минералогией цеолитов.

В течение последних десяти лет во всем мире наблюдался резко возросший интерес к изучению природных цеолитов осадочно-вулканогенных формаций, в которых цеолиты часто образуют мощные мономинеральные пласты. Этот интерес определяется перспективами использования цеолитов в качестве адсорбентов и молекулярных сит во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. Начиная с 1976 г. были проведены четыре международные конференции по молекулярным ситам, на которых обсуждались различные аспекты физико-химических свойств и использования цеолитов, а также отдельные вопросы геологии и минералогии цеолитов, являющихся объектами промышленного использования (Англия, 1967 г.; США, 1970 и 1977 гг.; Швейцария, 1973 г.). В 1976 г. в США состоялась первая Международная конференция (Цеолиты-76), на которой вопросам геологии и минералогии цеолитов было уделено большое внимание. В 1977 г. в США была организована Международная ассоциация по изучению цеолитов (IAZ), в статусе которой предусматривается объединение и координация различных направлений в исследованиях цеолитов.

В СССР были проведены две Всесоюзные конференции (Баку, 1974 г.; Тбилиси, 1974 г.) и Советско-Болгарский симпозиум (Тбилиси, 1976 г.), посвященные вопросам изучения промышленных ресурсов цеолитов, их физико-химических свойств и возможностей использования в промышленности и сельском хозяйстве.

Тематика Всесоюзного семинара в Звенигороде принципиально отличалась от всех предыдущих конференций как в СССР, так и за рубежом. В центре внимания были вопросы использования цеолитов как индикаторов определенных геологических обстановок для решения важнейших проблем теоретической геологии. Именно этот аспект рассмотрен во вступительном программном докладе и статье, открывающей сборник, вице-президента АН СССР академика А.В. Сидоренко.

Содержание сборника предусматривает следующие главные разделы проблемы цеолитов.

1. Геологии и минералогии цеолитов различных геологических обстановок, привлекающих сейчас наибольшее внимание геологов. Это современные и древние отложения осадочного чехла океанов, вулканогенно-осадочные серии областей, переходных от океанов к континентам, и эвгеосинклинальные области континентов.

2. Индикаторные характеристики цеолитов различных геологических обстановок и процессов.

3. Физико-химические свойства цеолитов.

4. Проблемы номенклатуры и классификации.

5. Методы исследования и т.д. Особенное внимание уделяется освещению особенно-стей геологии и минералогии цеолитов различных геологических типов.

В сборник не вошли доклады, заслушанные на семинаре, посвященные использованию цеолитов в различных областях промышленности и сельского хозяйства, так как часть этих материалов уже опубликована, а часть будет публиковаться в других изданиях. Участники проведенного семинара по цеолитам подчеркнули его большое научное и практическое значение, позволившее в публикуемом сборнике подвести итоги разносторонних исследований советских специалистов, осуществить широкий обмен информацией и наметить перспективные направления дальнейших работ. Было отмечено, что в результате исследований последних лет установлены закономерности геологического положения и пространственного размещения некоторых типов цеолитоносных пород на территории СССР. Поисково-разведочные работы позволили выявить месторождения клиноптилолита и морденита. Прделана большая работа по изучению адсорбционных и ионообменных свойств природных цеолитов с целью оценки перспектив их использования в народном хозяйстве СССР.

Определенные успехи достигнуты в области экспериментального моделирования природного цеолитообразования и установления физико-химических параметров этого процесса. Однако эти результаты еще далеко не достаточны для разработки научно обоснованной теории формирования различных типов цеолитов и их ассоциаций. Было отмечено, что обширный круг задач в изучении цеолитов, связанный с решением важнейших проблем современной геологии океанов и континентов, не может быть успешно решен без создания определенного организационного Центра или Комиссии по геологии цеолитов, которая и координировала бы научно-исследовательские работы по геолого-минералогическим исследованиям цеолитов разных генетических типов. Были намечены дальнейшие задачи, стоящие перед изучением природных цеолитов.

1. В работах по изучению цеолитов современных и древних отложений осадочного чехла океанов задача заключается в установлении закономерностей и причин пространственного и временного распространения филлипсита и клиноптилолита; первый из них приурочен к отложениям от современных до олигоцена, второй к эоцену-мелу. Необходимо дать кристаллохимическую характеристику типов цеолитов, приуроченных к разным типам пород, разным стратиграфическим интервалам и разным структурам океанического дна. В итоге должна быть дана характеристика цеолитовой фации осадочного слоя океанов и предложена ее генетическая интерпретация.

2. В мезозойско-кайнозойских отложениях Русской платформы и альпийской складчатой зоны необходимо выявить узкие стратиграфические уровни максимально насыщенного цеолитообразования (клиноптилолитовые горизонты), сравнить их с идентичными океаническими образованиями и выявить возможности использования этих "раритетных" пород в карбонатно-кремнистых формациях мела-палеогена континентов и океанов как коррелятивы или индикаторы всплеск магматической активности ("камуфлированный вулканизм").

3. Следует усилить внимание к изучению кристаллохимических особенностей и парагенезов цеолитовых ассоциаций в породах офиолитовых комплексов континентов и океанов. Особенно важно выяснить специфику или идентичность этих особенностей в офиолитах океанов и континентов.

4. Необходимо начать работу над созданием геолого-генетической классификации природных цеолитов с широким привлечением новых материалов по геологии, минералогии и кристаллохимии цеолитов, связанных с различными геологическими обстановками и процессами.

5. Предложено усилить взаимосвязь в работах геолого-минералогического плана с исследованием структур цеолитов, их физико-химических свойств и экспериментальными исследованиями. Отмечено, что необходимы более углубленные физико-химические и геохимические исследования процессов цеолитообразования. Важно разработать единую генетико-кристаллохимическую классификацию цеолитов.

А.Г. Коссовская

УДК 549.67:553.061

А.В. СИДОРЕНКО

ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ ЦЕОЛИТОВ

В последние годы наблюдается резко возросший интерес к изучению цеолитов, встречающихся в качестве породообразующих минералов и слагающих часто почти мономинеральные слои в различных типах вулканогенно-осадочных и осадочных породах.

Причиной этого послужили широкие перспективы использования природных цеолитов в качестве адсорбентов и молекулярных сит в различных отраслях промышленности.

В 50-х годах в промышленности в основном использовались синтетические цеолиты. Работы, начатые в США в начале 60-х годов, привели к открытию более 300 месторождений природных цеолитов, не уступающих по своим качествам лучшим синтетическим цеолитам и значительно более дешевых, чем последние.

Больших успехов достигли в последние годы геологи Советского Союза. Открыты месторождения клиноптилолита и морденита в Грузии, Армении, Азербайджане, Молдавии, Крыму, Туркмении, на Сахалине и Камчатке.

Открытие широкого распространения цеолитов в стратифицированных отложениях оказалось возможным благодаря массовому внедрению в практику геологических исследований современных методов рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Пластовые цеолитовые породы в поле и при микроскопическом изучении почти не отличимы от туффовых пелитов, опок, трепелов. Осадочные цеолиты обнаружены сейчас в отложениях различного возраста – от позднего палеозоя до современных – более чем в 40 странах.

Для того, чтобы оценить роль, которую играют цеолиты в современной промышленности, достаточно сказать, что около 300 тыс. т природных цеолитовых пород, близких к мономинеральным, ежегодно добывается в США, Японии, Италии, Югославии, Болгарии и некоторых других странах.

Области применения природных цеолитов очень широки. При этом возможно как их непосредственное использование, так и получение на их основе синтетических цеолитов с высокими качествами молекулярных сит. Цеолиты используются в качестве катализаторов и молекулярных сит в нефтеперерабатывающей промышленности, применяются для получения порцеланитового цемента, служат для осушки газов и жидкостей и находят применение в целом ряде других отраслей промышленности, требующих применения высококачественных адсорбентов. Исключительно эффективным является использование цеолитов в сельском хозяйстве, где они способствуют повышению урожайности и особенно продуктивности животноводства и птицеводства.

Чрезвычайно широкое распространение цеолитов в туфах стратифицированных вулканогенно-осадочных отложений, обнаруженных сейчас во многих странах, ценные природные качества этих пород, позволяющие их использовать в самых разнообразных отраслях промышленности, могут, по-видимому, служить залогом тому, что цеолитовые породы сделаются сырьем будущего. Особая необходимость использования цеолитов как адсорбентов несомненно появится в связи с современными проблемами охраны от загрязнения окружающей среды. В выбросах многих промышленных предприятий присутствуют сернистый и другие кислые газы, которые прекрасно улавливаются клиноптилолитом.

Есть все основания считать, что с использованием цеолитов выброс в атмосферу токсичных газов резко сократится в самом ближайшем будущем. Очень важную роль играют цеолиты для очистки питьевых и сбросовых промышленных вод от ряда токсичных веществ: ртути, кадмия, свинца, радиоактивных элементов. Таким образом, цеолиты должны оказаться надежными помощниками в решении одной из наиболее важных проблем, стоящих сегодня перед человечеством, — охраны окружающей среды.

Естественно, что поиски и разведка нового ценного промышленного сырья — цеолитов не может в дальнейшем успешно развиваться без разработки научных основ выявления закономерностей их геологического распространения. Однако это только одна сторона возможности развития геологии и минералогии цеолитов. Другая — это возможность использования данной группы минералов для решения широкого круга проблем современной теоретической литологии и геологии.

В недавнем прошлом основными объектами осадочной геологии являлись собственно осадочные отложения главным образом платформенных и миогеосинклинальных областей. Новые проблемы изучения океанов, областей, переходных от океанов к континентам, проблемы сопряжения и, возможно, взаимных переходов континентальной и океанической коры резко интенсифицировали во всем мире интерес к вулканогенным процессам и воздействию эндогенных факторов на процессы формирования осадочной оболочки Земли как на континентах, так и в океанах.

Цеолиты — обычные компоненты в мезозойско-кайнозойских вулканогенно-осадочных комплексах различного состава и происхождения. Они очень широко распространены в современных океанических осадках, в третичных и меловых породах, полученных в ядрах скважин глубоководного бурения, где они присутствуют буквально во всех типах осадков: в красных глубоководных глинах, железо-марганцевых конкрециях, карбонатных и кремнистых отложениях. К этому же возрастному интервалу приурочены многочисленные месторождения цеолитов в формациях альпийских областей. Массовым распространением пользуются цеолиты в осадочных кремнисто-глауконито-меловых формациях Русской платформы, Парижского бассейна, Англии, Северной Америки и др. Обычны цеолиты в областях современного вулканизма и гидротермальной деятельности.

Таким образом, цеолиты, которые раньше представлялись довольно редкими минералами, экспонирующимися главным образом в музейных коллекциях, оказываются сейчас пороодообразующими компонентами, широко развитыми в различных геологических образованиях. Следует заметить, что хотя цеолиты часто встречаются, как уже говорилось, в мезозое-кайнозое, они достаточно широко распространены и в более древних породах, например в триасе и перми Приуралья (анальцим), в карбоне и девоне Алтае-Саянской области (анальцим и ломонтит). Так как цеолиты в мезозойско-кайнозойских отложениях оказалось возможным выявить только после массового применения современных физических методов, в частности рентгеноструктурного анализа и электронной сканирующей микроскопии, то можно думать, что и во многих тонкокристаллических, трудно доступных для оптической диагностики палеозойских породах (различных кремнистых сланцах, мергелях и др.) цеолиты еще будут открыты.

Хочется отметить широкое распространение цеолитов в основных магматических породах офиолитовых комплексов океанов и континентов, которые находятся сейчас в центре внимания геологов, петрологов и геохимиков. Цеолиты, как известно, широко развиты в качестве продуктов вторичных преобразований или поздней магматической деятельности в базальтах, габброидах и других основных (особенно щелочных) и ультраосновных породах офиолитовых комплексов. Любопытно, что изучение минералогии цеолитов делает сейчас как бы своеобразный "круг". Цеолиты были открыты и привлекли внимание ученых прежде всего в магматических породах; им были посвящены фундаментальные труды А.Е. Ферсмана, Г.В. Гвахария и др. Примерно в конце 50-х го-

дов началось широкое изучение цеолитов в вулканогенно-осадочных стратифицированных формациях; эти исследования находятся и сейчас в центре внимания ученых как в СССР, так и во многих зарубежных странах, что диктуется прежде всего потребностями промышленности и сельского хозяйства, где сфера использования природных цеолитов непрерывно расширяется.

Проблема цеолитов пород офиолитовых комплексов сейчас снова вызывает исключительный интерес. Весьма вероятно, что цеолиты послужат ключом к расшифровке важнейшей проблемы современной геологии — истории преобразования океанической коры в континентальную — и далее к истории формирования мощной древней метаморфической оболочки материка.

Широкое распространение разнообразных цеолитов в основных магматических породах континентов, как уже говорилось, известно давно; особое место здесь принадлежит анальцимовым габбро или тешенитам, генезис которых, кстати, до сих пор не расшифрован. Исследования последних лет магматических пород океанического субстрата, полученные в результате глубоководного бурения океанов и драгирования в Мировом океане, показали широкое развитие в них цеолитовой минерализации. Появившиеся в последние годы материалы по подводному изменению основных пород океанической коры показывают, что происходит их существенная минералогическая и геохимическая перестройка, вызывающая появление начальных признаков сиалической коры. Геохимически этот процесс выражается наиболее ярко и неожиданно в накоплении калия (элемента, встречающегося в очень незначительном количестве в первичном составе толеитовых базальтов). Минералогически эти преобразования базальтоидов выражаются в появлении новообразованных ассоциаций минералов, присутствие которых отражает явления "эмбриональной гранитизации" материала океанической коры. Это смектиты варьирующей железистости, обязательной чертой которых является повышенное содержание K_2O (до 3,5–4%), иногда селадониты (K_2O до 3%), цеолиты K-Na-Ca состава, замещающие кальциевые плагиоклазы, и, наконец, специфические калиевые полевые шпаты типа низкотемпературного санидина, также замещающие плагиоклазы, содержащие до 13–15% K_2O . Обязательным членом этой ассоциации является также довообразованный кварц или кристобалит, возникающий за счет избыточного кремнезема, не израсходованного на формирование алюмосиликатов. Особенно интересно то обстоятельство, что эта ассоциация литофильных минералов появляется не только в измененных под действием океанической воды магматических породах, но и в пелагических красных глинах, происхождение которых тесно связано с гальмиролитическим разложением толеитовых базальтов. Дополнительным источником кремнезема в этом случае являются и кремнистые организмы — радиолярии и диатомеи.

Таким образом, на огромных площадях океанического дна формируется ассоциация минералов, по существу "переводящая" минералы основных пород океанической коры в комплекс минералов, служащих провозвестниками будущего появления пород сиалического состава континентальной коры. В зоны субдукции поступает материал, который при повышении температуры способен давать ассоциации минералов пород дацит-андезитового ряда, богатых кремнеземом и щелочами. Следовательно, цеолитам в процессе континентализации пород океанического субстрата принадлежит важная роль как предшественникам будущих породообразующих минералов кислых и средних кристаллических пород — K-Na-Ca полевых шпатов.

Изучение динамики процессов формирования континентальной коры на геологическом и эволюционно-кристаллохимическом уровне с применением современных физических методов, включая изотопный анализ, должно поднять современную минералогию на новую ступень, на которой она должна вновь занять принадлежащее ей по праву место одной из фундаментальнейших наук геологии. По существу, именно эту задачу ставили В.И. Вернадский и А.Е. Ферсман, которые считали задачей минералогии изучение в пространстве и времени истории Земли как истории минералов — соединения атомов и молекул.

А.Г. КОССОВСКАЯ, В.Д. ШУТОВ, М.Я. КАЦ

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЦЕОЛИТОВ КЛИНОПТИЛОЛИТ-ГЕЙЛАНДИТОВОЙ ГРУППЫ КОНТИНЕНТОВ И ОКЕАНОВ

Распространение и классификационные признаки. Цеолиты клиноптилолит-гейландитовой группы очень широко распространены в мезозойско-кайнозойских осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах континентов и океанов. Они слагают часто мономинеральные мощные пласты в измененных туфах и туффидах кислого состава в третичных и меловых вулканогенно-осадочных сериях многих геосинклинальных областей мира, широко известны в отложениях третичных и современных содовых озер, распространены в различных породах платформенных кремнисто-меловых формаций палеогена и мела, а в последние годы повсеместно обнаружены в том же возрастном интервале, что на платформах в осадочном чехле океанов по материалам глубоководного бурения DSDP. Клиноптилолит часто рассматривается как один из членов группы гейландита, однако сейчас, вероятно, правильнее говорить о клиноптилолит-гейландитовой группе, так как первый распространен несравненно шире, чем второй, особенно в осадочных и вулканогенно-осадочных отложениях, не затронутых гидротермальными преобразованиями.

Структурная близость гейландита и клиноптилолита является причиной того, что в основу классификационного разделения этих двух разновидностей был положен их химический состав, в частности отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ [Mumpton, 1960; Mason, Sand, 1960], а несколько позднее — термостойкость [Poles, 1972; Filizova et al., 1972; Alietti, 1972]. Хотя вопросы классификации цеолитов клиноптилолит-гейландитовой группы, в том числе учитывающие их генетическую принадлежность к определенным геологическим обстановкам, затрагивались многими исследователями, единой классификации пока нет [Шуменко, 1972; Коссовская, 1975; Шуменко и др., 1978; Муравьев, 1978; и др.]. Большинство авторов за основу разделения клиноптилолита и гейландита принимают совокупность признаков, обобщенных Дж. Болсом [Boles, 1972]. К клиноптилолиту относятся разновидности, характеризующиеся отношениями $\text{Si}/\text{Al} > 4$, $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 1$ и высокой термостойкостью — отсутствием изменения в структуре при длительном нагревании при температуре 450–500°C. Менее четким признаком является показатель преломления, который, по данным большинства исследователей, у клиноптилолитов $> 1,487$. Между клиноптилолитами и гейландитами существует ряд переходных разновидностей — Ca и (или) низкокремнистые клиноптилолиты, K-Na и (или) высококремнистые гейландиты, отличающиеся различными значениями пониженной термостойкости. Удобной характеристикой для промежуточных разновидностей группы клиноптилолит-гейландитовых цеолитов может служить, по-видимому, суммарный показатель кремнистости и катионного состава

$$\frac{\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}},$$
 предложенный В.И. Муравьевым [1979]. Изоморфизм типа K, Na + Si и Ca + Al выступает в этой группе цеолитов достаточно четко, что отмечали еще Б. Мэзон и Л. Санд [Mason, Sand, 1960].

При дальнейшей разработке классификационных разделений клиноптилолит-гейландитовой группы важно обратить внимание на генетическую сторону, которой до сих пор внимания уделялось недостаточно. В частности, уникальные промежуточные разновидности между гейландитом и клиноптилолитом, описанные Дж. Болсом в Новой Зеландии, не имеют геологической характеристики и привязки (рис. 1). В то же время наиболее сложная задача заключается в классификационной типизации именно промежуточных членов группы, так как отличия собственно клиноптилолитов и гейландитов достаточно ясны (табл. 1–6,

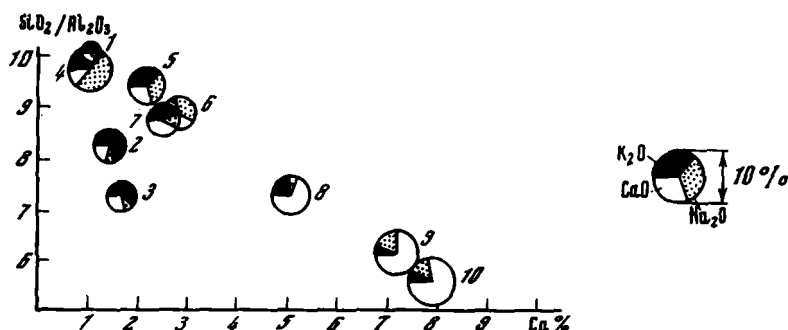


Рис. 1. Характеристика химического состава разных генетических типов клиноптилолитов

Клиноптилолиты из меловых и эоценовых отложений океанов: 1 – Атлантического, обр. 2-8А-9-1-33-35, 2 – Индийского, обр. 27-259-9-2-90-92, 3 – Тихого, обр. 20-198А-4-3-110-112; 4 – средний состав 12 образцов клиноптилолитов содовых озер США; 5 – средний состав 12 образцов клиноптилолитов из туфов Японии; 6 – средний состав 4 образцов клиноптилолитов из туфов месторождений СССР; 7 – средний состав 17 образцов клиноптилолитов из кремнисто-меловой формации Русской платформы; 8 – средний состав 6 образцов гейландит-клиноптилолитов Новой Зеландии; 9 – средний состав 5 образцов гейландитов гидротермального генезиса геотермальных полей Камчатки и Исландии; 10 – гейландиты (2 образца) из угленосных отложений Якутии и Минусинской котловины. Диаметр кружка соответствует сумме катионов

см. рис. 1). Не менее важно выяснить взаимосвязи между составом, особенностями клиноптилолит-гейландитовых минералов и обстановками их образования, иными словами, следует выявить индикаторные характеристики и возможности цеолитов рассматриваемой группы. Подчеркнем, что для некоторых генетических типов пока можно говорить именно об общем характере геологических обстановок, а не об условиях образования, так как генезис клиноптилолитов палеоген-меловых платформенных формаций и синхронных образований океанов до сих пор дискуссионен и в этой проблеме сохраняется еще много нерешенных вопросов.

Индикаторные возможности цеолитов рассматриваемой группы проявляются очень четко даже при изучении только вариаций их химического состава, проведенном на генетическом уровне. Так, для разных генетических типов клиноптилолитов была установлена специфика их химического состава (см. табл. 1-6). Было показано, что в координатах $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – катионный состав фигуративные точки анализов клиноптилолит-гейландитов, принадлежащих к разным геологическим обстановкам, занимают определенные четкие поля [Коссовская, 1975].

Эти особенности состава отражаются и в среднем химическом составе клиноптилолитов и гейландитов разных генетических типов (см. рис. 1). Максимальная насыщенность катионами (показана на рис. 1 диаметром кружка) свойственна наиболее чистым представителям клиноптилолитов содовых озер, характеризующихся наиболее высоким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (до 10). Основными катионами в них являются Na и K при ведущей роли Na; содержание Ca очень низкое (см. табл. 3). "Антиподами" клиноптилолитов щелочных озер являются гейландиты гидротермального или осадочного генезиса из угленосных отложений (см. табл. 5). Для них типичны самые низкие значения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5,5-7,5) и высокая насыщенность катионами, среди которых, однако, абсолютно доминирует Ca; содержания Na низки, K почти отсутствует.

Таблица 1

Клиноптилолиты кремнисто-меловых формаций (Русская платформа, Зауралье,

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	66,14	59,58	69,25	64,62	61,70	66,50	62,46	64,18
Al ₂ O ₃	12,28	14,64	10,65	12,32	15,37	9,69	11,68	13,55
Fe ₂ O ₃	0,70	3,32	1,40	0,76	3,03	3,68	Не обн.	0,81
FeO	0,72	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	То же	Не обн.
CaO	2,61	2,61	1,22	3,02	3,06	1,33	2,30	3,38
MgO	1,18	1,31	Не обн.	0,36	1,45	0,38	Не обн.	0,06
Na ₂ O	0,48	0,66	3,30	2,25	0,44	0,46	0,21	1,27
K ₂ O	1,48	1,68	3,19	0,50	2,81	4,26	4,55	1,19
H ₂ O ⁺	8,54	5,75	10,15	12,90	Не опр.	13,41	13,01	15,17
H ₂ O ⁻	5,35	9,85	2,26	Не опр.	То же	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	99,48	99,40	101,82	96,73	87,86	99,71	99,36	99,61

Примечание. Использованная литература: 1 - Г.Ю. Бутузова [1964]; 2 - Н.В. Ренгартен [1945]; 3 - В.С. Васильев и др. [1956]; 4 - Г.И. Бушинский [1950]; 5 - С.И. Шуменко [1972]; 6, 7 - З.И. Ситникова [1968]; 8 - G. Brown et al. [1969]; 1м-9м - В.И. Муравьев [1979].

Типичная промежуточная группа между клиноптилолитами и гейландитами описана Дж. Болсом в Новой Зеландии (см. табл. 4). Клиноптилолит-гейландитовые минералы эпигенетически измененных туфов СССР и Японии, как и клиноптилолиты кремнисто-меловых платформенных формаций, занимают промежуточное положение между собственно клиноптилолитами и клиноптилолит-гейландитами Новой Зеландии как по отношению SiO₂/Al₂O₃ (колеблются от 9 до 7,5), так и по катионному составу; они отличаются меньшим суммарным содержанием катионов и переменным присутствием в составе Са, Na и К; в туфах ведущая роль обычно принадлежит Na и Са, в платформенных цеолитах - Са и К (см. табл. 1,2). С.И. Шуменко [1972], С.И. Шуменко и др. [1978] и В.И. Муравьев [1979] показали, что среди платформенных цеолитов часто встречаются клиноптилолиты с "гейландитовым" уклоном. Так, С.И. Шуменко описал Са-клиноптилолиты с пониженной термоустойчивостью из писчего мела, а В.И. Муравьев показал, что собственно клиноптилолиты приурочены к породам, богатым кремнеземом - опокам, трепелам, песчаникам с кремнистым цементом, а в терригенных породах с глауконитом и в писчем мелу клиноптилолиты отличаются пониженной термостойкостью.

Таким образом, состав цеолитов клиноптилолит-гейландитовой группы зависит от совокупности условий формирования. Высокая растворимость и активность кремнезема и пониженная активность Са в щелочных условиях содовых озер определяют состав типичных высококремнистых клиноптилолитов данного генетического типа [Нау, 1966]. Напротив, в кислых условиях растворимость и активность кремнезема относительно низки. Наиболее активным катионом является Са, что и обуславливает присутствие типичных осадочных гейландитов среди пород угленосных формаций.

Вероятно, с нейтральными или относительно кислыми растворами связано образование и характерных гидротермальных гейландитов. Подробная расшифровка состава "пород-хозяев" и обстановок формирования, по-видимому, должна объяснить и колебания состава клиноптилолит-гейландитовых цеолитов в пределах одного генетического типа, в частности эпигенетически-измененных туфов СССР и Японии. Залогом этого является установленная В.И. Муравьевым и С.И. Шуменко зависимость состава клиноптилолитов Русской платформы от состава вмещающих пород.

Очень интересным оказался состав океанических клиноптилолитов, первые анализы которых были получены недавно (см. табл. 6). При относительно не-

1 м	2 м	3 м	4 м	5 м	6 м	7 м	8 м	9 м
66,95	66,54	63,89	67,34	66,94	66,61	67,86	69,15	63,90
12,70	12,22	14,24	11,90	12,90	9,32	12,20	10,41	12,73
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же	То же
2,39	3,44	3,16	4,05	2,26	3,10	0,55	1,23	3,70
1,26	1,01	1,75	0,24	1,35	0,53	0,44	0,10	0,36
0,17	0,15	0,17	0,21	0,11	0,11	0,34	0,22	0,16
1,26	1,18	0,85	1,01	3,28	1,95	1,53	1,64	3,16
11,90	11,51	12,24	9,76	8,95	13,30	13,00	10,70	10,35
4,73	4,96	5,45	5,73	5,56	5,71	4,52	6,85	6,00
101,36	101,01	101,75	100,24	101,35	100,63	100,44	100,10	100,36

большой насыщенности катионами, сближающей эти цеолиты с разновозрастными клиноптилолит-гейландитами Русской платформы, основным катионом в них является К при низком содержании Са и очень низком - Na (см. рис. 1). Ведущая роль К в катионном составе клиноптилолит-гейландитовой группы является спецификой океанических цеолитов.

Авторы считают, что дальнейшая успешная разработка классификационных разделений клиноптилолит-гейландитовой группы должна базироваться прежде всего на накоплении материала по изучению определенных генетических типов, для которых были бы ясны геологические условия возникновения цеолитов и парагенетически связанных с ними минералов. В пределах этих генетических типов детальное изучение цеолитов с применением сканирующей электронной микроскопии, выделение из образцов фракций в узких пределах плотностей, химическое и термическое изучение характерных кристаллических разновидностей может дать надежный материал как для последующего классификационного разделения цеолитов рассматриваемого генетического типа, так и для выявления их индикаторных характеристик, свойственных определенным обстановкам. Этот подход мы попытались применить при изучении клиноптилолитов из осадочного чехла океанов, широкое распространение которых, выявленное материалами глубоководного бурения, привлекло в последние годы внимание многих исследователей.

Современное состояние и изученность цеолитов осадочного слоя океанов. Проблема распределения и происхождения цеолитов в океанических отложениях начинает в последние годы интенсивно разрабатываться, и хотя она достаточно сложна и еще мало изучена, имеющиеся материалы уже показывают большую перспективность этой группы минералов как индикаторов определенных геологических обстановок минералообразования в океанах.

В океанических осадках и породах, начиная от современных и кончая верхнеюрскими, вскрытыми скважинами бурения, широко распространены два цеолита: филлипсит и клиноптилолит. Первый распространен от современных осадков до миоцена, второй - присутствует в палеогеновых и меловых отложениях. Эта закономерность впервые была подмечена М. Петерсоном [Pettersen et al., 1970], а затем подтверждена многочисленными исследователями, которые провели статистическую обработку результатов рентгеновского изучения океанических отложений [Stonacipher, 1976; Couture, 1977; Boles, 1977; Natan, Floxer, 1977; Лисицына, Бутузова, 1978; и др.].

Таблица 2

Клиноптилолиты вулканогенно-осадочных формаций (СССР и Япония) (содержа

Окислы	9*	10*	11*	12*	13	14
SiO ₂	62,36	67,00	65,90	65,45	66,68	65,17
Al ₂ O ₃	13,14	11,72	12,20	12,92	11,30	13,38
Fe ₂ O ₃	1,63	0,71	1,01	0,84	0,99	1,06
FeO	Не обн.	0,12	0,18	0,37	Не опр.	Не опр.
MgO	0,92	0,88	0,57	0,90	1,14	0,53
CaO	2,60	2,00	3,00	4,00	1,86	3,22
Na ₂ O	3,99	3,10	2,55	0,84	0,43	1,62
K ₂ O	1,20	1,25	1,18	1,96	4,25	2,82
H ₂ O ⁺	8,32	5,58	6,20	7,22	9,48	6,48
H ₂ O ⁻	5,33	4,80	5,25	5,30	4,53	4,95
TiO ₂	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Сумма	99,49	97,16	98,04	99,80	100,58	99,23

*Пересчитано на удаленный карбонат.

Примечание. Использованная литература: 9-12 - Н.Ф. Челишев, Б.Г. Беренштейн [1974]: 9 - Дзегви, 10 - Бадхыз, 11 - Ай-Даг, 12 - Новый

Факт зонально-возрастного распределения цеолитов в осадочном слое океанов не вызывает никаких сомнений, он однозначно устанавливается всеми исследователями, начиная с С. Стонцифер, впервые обобщившей материалы рейсов 1-24. Что же касается других проблем, в частности интенсивности цеолитообразования в отдельные временные интервалы, приуроченности клиноптилолита и филлипсита к разным фашиально-литологическим типам пород, интерпретации генезиса цеолитов и причин, обуславливающих их зональное распространение, то здесь имеются большие расхождения. Прежде всего это касается заключений, сделанных Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [1978] о характере цеолитообразования в Мировом океане, и несовпадений приводимых ими данных с материалами других авторов [Boles, 1977; Watan, Flexer, 1977; Boles, Wise, 1978; Stoncipher, 1978].

Причиной этого является, очевидно, использование разнородного материала. Н.А. Лисицына и Г.Ю. Бутузова включили в свои статистические подсчеты не только данные по скважинам глубоководного бурения, но и материалы по изучению поверхностного слоя осадков, собранные многочисленными экспедициями на протяжении всего длительного периода изучения дна океана (не указав, кстати, количества использованных станций). Естественно, это резко завысило частоту встречаемости филлипсита в самых молодых (поверхностных) отложениях, нарушило картину распределения цеолитов во всем осадочном слое океанов, привело к неправильному заключению о преимущественном распространении филлипсита в пелагических глинах, а клиноптилолита - в карбонатно-кремнистых породах и привело далее к неверным генетическим выводам (рис. 2-4).

Наиболее полный и четкий материал статистического распределения филлипсита и клиноптилолита приводится в последних работах Дж. Болса [Boles, 1977], Дж. Болса и В. Вайса [Boles, Wise, 1978]. Они обобщили материал

15	16	17	18	19	20
67,08	66,84	66,08	67,97	66,69	63,30
12,00	13,75	11,92	10,10	11,30	14,26
0,68	1,25	0,40	1,36	0,89	0,74
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
0,80	0,40	0,04	0,49	1,14	1,05
0,80	2,24	2,03	2,12	0,53	3,25
2,14	2,32	2,07	0,85	0,43	0,95
3,21	2,76	2,05	3,40	4,25	2,70
8,21	5,33	9,40	9,65	9,48	7,80
5,60	5,19	6,46	3,99	4,53	6,30
Не опр.	Не опр.	0,44	0,02	0,16	0,05
100,48	100,08	100,51	100,03	100,72	100,30

Кохб; 13-15 - Н. Minato, М. Utada [1969, 1971]; 16 - М. Utada, Н. Minato [1969]; 17-20 - Н. Minato, М. Utada [1969].

по рентгеновским анализам валовых проб осадков в 325 скважинах глубоководного бурения; полученные результаты распределения филлипсита и клиноптилолита иллюстрируются на рис. 2-4. Оказалось, что частота встречаемости клиноптилолита вдвое превышает частоту встречаемости филлипсита: первый был встречен в 649 пробах, второй - в 321. Очень интересен пик усиления интенсивности цеолитообразования в миоцене (см. рис. 2). Как известно, этот интервал характеризуется вспышкой интенсивного вулканизма в океанах, установленной по подсчетам пепловых прослоев в скважинах [Kennet et al., 1977].

Не менее интересными оказались результаты распределения филлипсита и клиноптилолита по типам пород (см. рис. 3). Максимально насыщенными обоими цеолитами оказались пелагические глины, причем распространенность филлипсита и клиноптилолита в них очень близка; частота встречаемости первого около 43%, второго 45%. В карбонатных породах клиноптилолит встречен в 33% образцов, филлипсит в 28%. Неожиданной оказалась несколько меньшая распространенность клиноптилолита (см. рис. 3) в кремнистых породах, если учесть, что клиноптилолит является значительно более кремнистым цеолитом, чем филлипсит. Полученные данные показывают, что заключение Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой об обусловленности зонального распространения цеолитов и их генезиса только первичным фациально-литологическим типом пород и скоростями осадконакопления не подтверждается.

Показательно распределение филлипсита и клиноптилолита с глубиной от поверхности осадка (см. рис. 4). Распространенность филлипсита максимальна на глубинах от 0 до 50 м; потом она резко снижается, хотя в единичных образцах филлипсит встречается до глубины 600 м. Встречаемость клиноптилолита нарастает с глубиной: она довольно близка в интервале 150-650 м, не превышая 20%, и увеличивается на больших глубинах до 30-40%. Убыва-

Таблица 3

Клиноптилолиты содовых озер США (содержание окислов, вес. %)

Окислы	21	22	23	24	25	26	27
SiO ₂	69,07	62,92	64,74	68,30	69,93	69,22	64,70
Al ₂ O ₃	10,88	12,89	13,02	11,66	11,89	11,74	12,43
Fe ₂ O ₃	0,08	1,60	0,28	0,02	0,02	0,04	0,44
FeO	Не обн.	1,18	0,27	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
CaO	0,39	1,89	2,79	1,03	1,07	1,16	1,26
MgO	0,18	0,25	0,41	0,36	0,47	0,35	0,34
Na ₂ O	4,23	2,84	1,74	2,47	2,96	2,45	4,32
K ₂ O	2,52	4,31	2,28	2,93	3,47	3,00	2,28
H ₂ O ⁺	6,56	6,42	12,05	13,23	10,19	12,04	13,56
H ₂ O ⁻	5,82	6,32	2,41				
Сумма	99,60	100,62	99,99	100,00	100,00	100,00	99,86

Примечание. Использованная литература: 21 – B. Mason, L. Sand [1960]; 22, 23 – R.L. Hay [1966]; 24–26 – W. Wise et al., [1969]; 27 – R. Shepard, A. Gude [1969].

Таблица 4

Переходные клиноптилолит-гейландиты туфов Новой Зеландии (содержание окислов, вес. %)

Окислы	28	29	30	31	32	33	34
SiO ₂	63,01	67,45	63,56	64,36	60,61	62,85	63,76
Al ₂ O ₃	13,30	13,27	15,32	14,30	17,03	15,39	15,52
Fe ₂ O ₃	0,67	0,31	0,63	1,12	0,03	0,19	0,29
CaO	3,67	3,86	7,16	4,56	6,23	5,24	6,34
MgO	1,35	1,05	0,45	0,83	0,54	0,77	0,67
Na ₂ O	0,24	0,26	0,12	0,21	1,07	0,35	0,26
K ₂ O	1,76	2,26	0,47	2,40	2,16	2,00	0,33
H ₂ O ⁺	16,00	11,56	12,09	12,01	11,80	13,02	12,83
H ₂ O ⁻							
Сумма	99,74	99,74	99,80	99,62	99,47	99,74	99,74

Примечание. Использованная литература: 32–34 – J. Poles [1972].

ние филлипсита с глубиной может служить довольно веским доказательством его эпигенетической нестойкости в осадочном слое океана.

В заключение обзора данных по распространению филлипсита и клиноптилолита следует отметить существенную неравномерность распределения цеолитов как по площади, так и в разрезе. Причины этой неравномерности пока не вскрыты и могут быть выявлены, естественно, только после того, как будут определены типы минеральных парагенезов океанических цеолитов и установлены условия их возникновения.

Статистический материал, позволивший установить глобальные закономерности в распределении филлипсита и клиноптилолита в Мировом океане в зависимости от возраста, литологического состава и глубины захоронения, очень

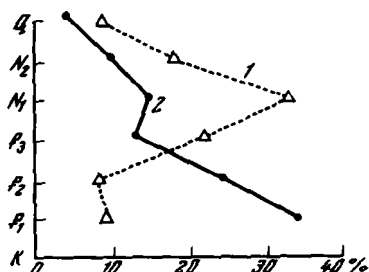


Рис. 2

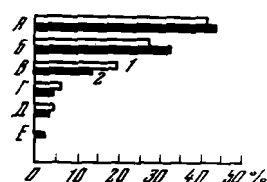


Рис. 3

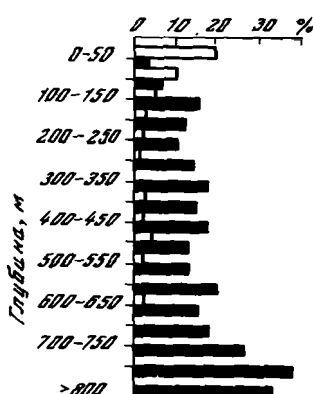


Рис. 4

Рис. 2. Частота встречаемости (в %) филлипсита (1) и клиноптилолита (2) в осадочном слое Мирового океана (по Дж. Болсу [Boles, 1977], рейсы 1-35)

Рис. 3. Частота встречаемости филлипсита (1) и клиноптилолита (2) в разных литологических типах пород (по Дж. Болсу [Boles, 1977])

А – глины, цеолитовые глины; Б – кальцитовые илы, мел, известняки; В – вулканические песчаники, сланцы, пеплы; Г – кремнистые илы; Д – песчаники, сланцы; Е – лигниты

Рис. 4. Распределение филлипсита и клиноптилолита в разрезе осадочного слоя океанов в зависимости от глубины от поверхности осадка

Условные обозначения см. на рис. 3

важен, однако совершенно недостаточен для раскрытия закономерностей происхождения цеолитов. Сейчас следует переходить к накоплению материала по детальной минералогии как самих цеолитов, так и вмещающих пород, по установлению типичных минеральных парагенезов клиноптилолита и филлипсита, выявлению модификаций этих двух цеолитов и их взаимоотношению друг с другом в определенных типах пород, иными словами – к детальному минералогическому изучению определенных "моделей цеолитообразования" в океанах. Авторами проводится такая комплексная работа на примере изучения вулканических стекол, глинистых минералов и цеолитов из скважин DSDP Тихоокеанского профиля (рейсы 6, 8, 16, 17, 20), а также ряда скважин Атлантического (рейсы 2, 38, 41) и Индийского (рейс 27) океанов.

Результаты изучения цеолитов океанов. Приводятся результаты изучения трех "эталонных" образцов клиноптилолита из наиболее распространенных типов цеолитонасыщенных пород эоцен-мелового возраста Атлантического, Тихого и Индийского океанов: кремнисто-радиоляритовая порода (обр. 2-8А-9-1-33-35), глинисто-кремнистая порода (обр. 27-259-9-2-90-92) и красная цеолитовая глина (обр. 20-198А-4-3-110-112). Хотя данная статья посвящена клиноптилолитам, в ней приводятся некоторые результаты изучения филлипсита, без которых было бы трудно прийти к каким-либо заключениям о характере зонального сопряжения филлипсита и клиноптилолита и возможностях образования второго за счет первого. В качестве эталонных образцов был выбран филлипсит из современной красной глубоководной глины центральной котловины Тихого океана (48-й рейс нис "Витязь", ст. 6298-32), любезно предоставленный авторам И.В. Хворовой. Были изучены содержащие филлипсит красные глины

Таблица 5

Гейландиты гидротермального и осадочного генезиса из угленосных формаций

Окислы	35	36	37	38
SiO ₂	56,67	57,63	56,13	52,52
Al ₂ O ₃	16,89	13,73	17,74	15,43
Fe ₂ O ₃	0,17	0,30	0,19	0,70
CaO	8,66	8,70	7,28	8,39
MgO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Na ₂ O	1,60	2,95	1,42	0,25
K ₂ O	Не опр.	Не опр.	0,44	0,40
H ₂ O ⁺	12,48	12,80	14,30	15,18
H ₂ O ⁻	4,12	3,10	2,25	2,02
Сумма	100,59	99,21	99,75	94,89

Примечание. Использованная литература: 35, 36 - В.В.Петрова [1970]; 37 - А.С.Запорожцева, Т.Н.Вишневская [1963]; 38 - Е.З.Бурьянова,

Таблица 6

Клиноптилолиты океанических отложений (содержание окислов, вес. %)

Окислы	45	46	47	48 (интервал колебаний в 5 образцах)
SiO ₂	67,47	64,16	61,22	67,80-72,75
TiO ₂	0,39	0,52	0,56	Не опр.
Al ₂ O ₃	11,27	13,28	14,20	13,17-16,12
Fe ₂ O ₃	3,17	3,30	3,89	0,03-0,56
FeO	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не опр.
MnO	0,32	0,20	0,63	То же
MgO	1,71	1,20	2,26	0-0,92
CaO	1,12	1,43	1,71	0,24-1,06
Na ₂ O	0,68	0,46	0,72	2,19-3,37
K ₂ O	2,20	4,31	3,66	3,16-5,83
H ₂ O ⁺	5,50	6,14	6,14	Не опр.
H ₂ O ⁻	4,50	4,69	4,90	То же
Сумма	98,33	99,69	99,89	91,97-98,20

Примечание. 45 - обр. 2-8А-9-1-33-35; 46 - обр. 27-259-9-2-90-92; 47 - обр. 20-198А-4-3-110-112; использованная литература: 48 - J. Boles, W. Wise [1978].

39	40	41	42	43	44
59,13	57,10	57,16	56,8	61,14	57,38
16,67	16,82	16,20	16,6	14,52	16,91
Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
7,25	6,95	7,11	5,8	3,60	7,00
0,35	0,07	1,95	Не опр.	0,28	0,01
1,17	1,25	1,25	1,6	4,48	0,10
0,65	0,42	0,50	0,8	0,94	1,38
15,68	16,61	15,74	15,75	14,16	13,67
100,94	99,68	99,91	99,44	99,12	101,06

В.В. Богданов [1967]; 39-41 - Н.В. Логвиненко и др. [1962]; 42, 43 - J. Boles [1972]; 44 - A. Merkle, M. Slaugther [1968].

3288 Тихого океана плейстоценового (обр. 8-68-1-2-110-115) и миоценового возраста (обр. 6-51-1-6-120-126), а также уникальные находки филлипсита в скв. 196 в меловой красной глине (обр. 20-196-2-5-144-148).

Методика исследования. Цеолиты и вулканические стекла выделялись после удаления фракции $< 0,001$ мм с последующим выделением гранулометрических фракций 0,002-0,005, 0,005-0,01 и $> 0,01$ мм. Полученные фракции изучались оптически и под сканом. Близкие к мономинеральным фракции цеолитов размерности 0,005-0,01 и $> 0,01$ мм были разделены на ряд плотностных фракций в интервале от 2,09 до 2,25 г/см³ методом ступенчатого изменения плотности жидкости для получения представления о степени однородности цеолитов и выявления присутствующих кристалло-морфологических разновидностей. Фракцию 0,005-0,01 мм удалось разделить на плотностные фракции с шагом 0,01-0,02 г/см³ впервые с помощью модернизированной методики [Е.Ф. Долгопольская, М.Я. Кац - см. статью в настоящем сборнике]. Фракция $> 0,01$ мм, содержащая глобулярные образования или "шары", делилась на фракции с шагом 0,05 г/см³. Все плотностные фракции изучались в иммерсии, под сканом и рентгеноструктурным анализом. Для некоторых из них было проведено испытание на термостойкость по методике Дж. Болса [Boles, 1972].

Филлипсит. Образование филлипсита за счет подводного изменения базальтовой гиалокластики известны давно [Скорнякова, Мурдмаа; 1968; Vonnati, 1963; и др.]. Они полностью подтверждены и более поздними исследованиями. Однако сами формы начального образования филлипсита изучены относительно мало. В образце современной глубоководной глины удалось обнаружить, что одной из начальных форм образования филлипсита служат глобули размером до 0,1-0,2 мм, сложенные первичным аморфным гелеподобным материалом, из которого выкристаллизовываются прекрасные розетковидные сростки кристаллов филлипсита, так хорошо известные среди современных цеолитовых глин (рис. 5)¹.

Изучение под сканом позволяет хорошо рассмотреть начальные фазы формирования кристаллов филлипсита. Филлипсит ассоциирует с железистым смекти-

¹ Рис. 5-9 см. в конце книги.

том и при своем росте нередко захватывает частички глинистого материала, придающие ему буроватую окраску. Таким образом, одной из форм образования филлипсита в современных осадках является его кристаллизация из первичного гелевидного материала. Возможно, эти гелевидные образования, или "шары", формируются за счет гидратации и аморфизации тонкой базальтовой гиалокластике. Во всяком случае непосредственного перехода базальтовых стекол в подобные глобулярные образования филлипсита не наблюдалось, хотя аморфизация базальтовых стекол с выделением аморфных образований Fe и Mg под сканом детально изучена на микрозонде в скв. 160. Нельзя исключить, что переработка тонкой базальтовой гиалокластике могла быть интенсифицирована воздействием повышенных значений температур и даже воздействием гидротермальных растворов. Об этом могут свидетельствовать зонарные кристаллы филлипсита, описанные В.В. Петровой в плейстоценовых отложениях на глубине 4–14 м в скв. 50 рейса 6 DSDP в северо-западной части Тихого океана. Кристаллы, часто образующие звездчатые сростки, состоят из чередующихся зон цеолита, черного рудного вещества и родохрозита. Иногда родохрозит образует псевдоморфозы по филлипситу (см. рис. 5,5).

Выделить филлипсит из миоценовых глин, где он встречается вместе с клиноптилолитом, не удалось, хотя в шлифах и под сканом можно видеть крупные кристаллы, сильно изъеденные по поверхности и часто образующие характерные крестообразные двойники (см. рис. 5,6). Нарушает общую закономерность распределения филлипсита присутствие его в меловых отложениях скв. 165 и 196. В скв. 165 он приурочен к пачке турбидитов, состоящих из гиалокластов базальтов, так что приуроченность его к этим породам не удивительна; филлипсит очень часто встречается в миндалинах, трещинах и пустотах гальмиролитически-измененных базальтах субстрата. В скв. 196 филлипсит приурочен к обычным красным глубоководным глинам, причем выше по разрезу эти же глины содержат значительные количества клиноптилолита. Он обнаружен по данным рентгеновского анализа в фракции $< 0,005$ мм. Даже при самом осторожном и тщательном отмучивании не удалось получить кристаллы филлипсита во фракции 0,01–0,005. Они оказались нацело замещенными глинистыми минералами. Под сканом филлипсит часто сохраняет лишь очертания кристалла, а на самом деле почти полностью замещен чешуйками глинистых минералов (см. рис. 5,6). Иногда на крупных гранях кристалла вместе с агрегатом глинистых минералов наблюдаются мелкие пластинчатые кристаллики, возможно, принадлежащие клиноптилолиту. Однако однозначных минералогических доказательств форм непосредственно метасоматического замещения филлипсита клиноптилолитом нам наблюдать не удалось, хотя разрушение и исчезновение филлипсита в более глубоких слоях осадочного слоя подтверждается минералогическими наблюдениями достаточно уверенно.

Клиноптилолит. В эоценовых отложениях Атлантики клиноптилолит (обр. 2–8А–2–1–33–35) встречен среди кремнисто-радиоляриевой глины. Минерал представлен таблитчатыми и призматическими кристаллами, развитыми как в основной массе глин, так и в виде агрегатов, метасоматически замещающих раковины радиолярий. Изучение под растровым микроскопом показало обилие леписфер кристобалита, часто находящихся в сингенетичном прорастании с призматическими кристалликами. Обращает на себя внимание большая разрушенность таблитчатых кристаллов по сравнению с призматическими формами. Клиноптилолит из меловых отложений Индийского океана (обр. 27–259–9–2–90–92) развит также среди кремнисто-радиоляриевой глины. Вмещающие породы представляют собой глинистую, ферримонтмориллонитовую массу с погруженными в нее крупными (до 0,1 мм) "шарами", состоящим из агрегата клиноптилолитовых кристаллов, по морфологии идентичным шарам филлипсита (рис. 6).

Структура основной глинистой массы микрозерниста и слабо реагирует на поляризованный свет, однако в контакте с цеолитовыми шарами она меняется, превращаясь в агрегат одинаково ориентированных чешуек с однородным угасанием. Такие зоны яркополяризующей массы глин постоянно оконтуривают

цеолитовые шары в виде определенных ареалов. При больших увеличениях обращает на себя внимание, что контакт перекристаллизованных оболочек глин с цеолитами сопровождается сильной коррозией последних. В результате такой коррозии все кристаллики клиноптилолита, образующие внешнюю поверхность шаровидного агрегата, разрушены (см. рис. 6, 2). Они либо растворены и изъедены, либо расщеплены на отдельные слои и деформированы (см. рис. 6, 4). Очень часто разрушение сопровождается сильной трещиноватостью кристаллов, распадающихся на систему прямоугольных блоков разной величины, напоминающие сростки мелких кристаллов (рис. 6, 3). Во внутренних зонах шаров клиноптилолит великолепно окристаллизован, что видно как в шлифах, так и под сканом (см. рис. 6, 5, 6). Хорошо ограненные кристаллы представлены призматическими или брусковидными формами.

От шаров, полностью состоящих из кристаллов клиноптилолита, характеризующихся минимальной плотностью ($< 2,10 \text{ г/см}^3$), наблюдается гамма переходов к шарам со слабо сохранными реликтами биогенной структуры (плотность $2,15 \text{ г/см}^3$), замещенной агрегатом ступенчатых кристаллов клиноптилолита (рис. 7). Заканчивается этот ряд шарами с отчетливо сохранившейся структурой радиолярий, отличающихся максимальной плотностью ($> 2,22 \text{ г/см}^3$). Видоизменения радиоляриевых шаров весьма многообразны. Хорошо видно, что в отдельных фрагментах биогенной структуры в полостях развиваются мельчайшие тонкие пластинчатые кристаллики клиноптилолита вместе с лепестковым и игольчатым глинистым минералом (рис. 8, 1-3). В отдельных участках развиваются более крупные кристаллы клиноптилолита призматического габитуса, часто сопровождаемые леписферами кристобалита (см. рис. 8, 6). Отдельные фрагменты шара не содержат цеолитов; как внутренние стенки радиолярии, так и образовавшиеся в ее полостях мельчайшие глобулярные выделения состоят только из леписфер кристобалита или опала С-Т (см. рис. 8, 4, 5).

Детальное описание клиноптилолитов кремнисто-глинистых пород показывает, сколь многообразны и сложны формы и способы образования этого минерала даже в одном типе пород и какая большая работа предстоит для выяснения истории его генезиса в разных типах пород.

Клиноптилолит из меловой пелагической глины (обр. 20-198А-4-3-110-112) представлен главным образом кристалликами размером $0,002-0,005$, иногда $0,005-0,01$ мм, рассеянными в тонкоагрегатной перисто-раскристаллизованной массе ферримонтмориллонита. Под сканом преобладают таблитчатые кристаллы, нередко со ступенчато-разъеденными поверхностями, покрытыми отдельными чешуйками и лепестками глинистого минерала (рис. 9, 1).

Оптика клиноптилолитовых кристалликов оказалась идентичной для всех трех образцов: средний показатель преломления равен $1,486 \pm 0,002$; Ng плоскости 010 . Важным диагностическим признаком клиноптилолита, как известно, является его термоустойчивость [Boles, 1972]. По методу Дж. Болса образцы клиноптилолита были прокалены в течение 15 ч при температурах 450 , 550 и 650°C (табл. 7). По результатам прокаливания все три цеолита должны быть отнесены к стойким высококремнистым разновидностям клиноптилолита. Это хорошо согласуется с данными химического анализа (см. табл. 6), хотя следует иметь в виду, что незначительное количество SiO_2 входит, по данным рентгеновского анализа, в состав кварца и кристобалита.

Дифрактограммы, снятые с различных размерных фракций изученных образцов клиноптилолита, показывают типичную картину для этого минерала. Основные рефлексы: $d(020) = 8,89\text{\AA}$; $d(200) = 7,8\text{\AA}$; $d(111) = 5,9\text{\AA}$; $d(040) = 4,45\text{\AA}$; $d(221) = 3,93\text{\AA}$; $d(022) = 3,18\text{\AA}$; $d(151) = 2,95\text{\AA}$ и др. Незначительные по интенсивности рефлексы кварца (с $d = 3,34\text{\AA}$ и др.) наиболее заметны во фракции $0,005-0,002$ мм. Они исчезают постепенно при увеличении размерности зерен и практически отсутствуют во фракциях крупнее $0,05$ мм. В образце клиноптилолита из Атлантического океана, кроме кварца, на рентгенограммах всех размерных фракций отмечаются слабые рефлексы кристобалита (с $d = 4,04$ и $4,24\text{\AA}$ и др.).

Таблица 7

Термоустойчивость изученных клиноптилолитов

№ обр.	Исходный образец		Прокаленный образец, °C		
			450		
	$d(020), \text{Å}$	l	$d(020), \text{Å}$	l	
2-8A-3-1-33-35	8,92	100	8,92	100	
27-259-9-2-90-92	8,98	100	8,95	100	
20-198a-4-3-110-112	8,93	100	8,92	69	

Наиболее чистые фракции (0,005–0,01 мм) изученных образцов, состоявшие из полностью дезинтегрированных кристалликов, были разделены методом страт на ряд плотностных фракций. Плотность кристаллов клиноптилолита оказалась в широкой области (2,09–2,25 г/см³). В легких фракциях заметно преобладали таблитчатые формы цеолита, в тяжелых – в основном наблюдались призматические и короткостолбчатые кристаллы. Разница в морфологии кристаллов оказалась столь значительной, что она отчетливо фиксировалась на раздельно снятых дифрактограммах "легких" и "тяжелых" фракций: для первых наиболее интенсивными были рефлексы от плоскостей пинакоидов (020); (200) и др., для вторых – рефлексы, связанные с отражением от плоскостей с общим индексом (hkl), в частности, от таких плоскостей, как (121) и (151) (рис. 10). Интересен факт, что только в ассоциации с "тяжелыми" кристаллами клиноптилолита присутствует тонкодисперсная фаза кварца. При переходе к "легким" фракциям плотностного спектра, которые содержат таблитчатые кристаллы, рефлексы кварца исчезают (см. рис. 10). Раздельное прокаливание призматических и таблитчатых клиноптилолитов при 550 и 650° С показало значительно меньшую стойкость таблитчатых кристаллов (рис. 11).

Электронная микроскопия подтверждает эти данные: среди таблитчатых кристаллов очень часто наблюдаются сильно нарушенные корродированные формы, обычно по плоскости второго пинакоида (см. рис. 6). Это дает основание предположить, что меньшая стойкость определяется, очевидно, более низким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, что было обусловлено отсутствием избыточного кремнезема в составе минералообразующей среды. Более "тяжелые" брусковидные и призматические кристаллы обычно имеют четкие идиоморфные ограничения и часто включают леписферы кремнезема. По-видимому, образование их связано с более поздней стадией, протекавшей в присутствии избыточного SiO_2 , который реализовался в каркасе цеолита, сообщая ему большую устойчивость, а избытки его выделились в виде леписфер (см. рис. 6). Присутствие во всех трех изученных образцах клиноптилолита "легких" таблитчатых и "тяжелых" призматических кристаллов дает основание предположить, что процесс образования клиноптилолитов имел повсеместно не одновременный, а стадийный характер.

Обсуждение результатов. Полученные новые факты и литературный материал последних лет дают значительную информацию, освещающую проблему генезиса океанических цеолитов – филлипситов и клиноптилолитов – и причины их зонального распределения в осадочном слое океанов. Перечень тех типов минеральных ассоциаций, в которых встречаются эти цеолиты, заведомо будет неполным; его существенно расширят дальнейшие исследования, так как на примере детального изучения только одного из типов океанических клиноптилолитосодержащих кремнисто-глинистых пород видно, как много предстоит еще сделать для расшифровки особенностей генезиса цеолитов.

Сейчас можно говорить по крайней мере о следующих типах филлипситосодержащих образований и связанных с ними минералах.

1. Красные глубоководные глины – наиболее распространенный тип филлипситосодержащих пород. В них выделяются разновидности: а) глобулярные филлип-

Прокаленный образец, °C

550		650	
$d(020), \text{\AA}$	l	$d(020), \text{\AA}$	l
8,83	77	8,80	70
8,95	85	8,89	69
8,92	60	8,90	43

ситовые образования или шары с гелеподобной структурой, являющиеся первичной зародышевой формой друзовидных сростков филлипсита, часто встречающихся в глинах. Под микроскопом хорошо видны формы раскристаллизации шаров на крестообразные и звездчатые сростки из отдельно вырастающих кристаллов. Формирование глобулярных образований связано, по-видимому, с аморфизацией тонкой базальтовой гиалокластки, где интенсивная гидратация "доводит" стекло до гелеподобной фазы; б) рассеянные кристаллы филлипсита, в которых отсутствуют признаки существования первичной глобулярной структуры.

Детальное изучение образования и возможной кристаллохимической специфики различных типов филлипсита красных глубоководных глин является задачей дальнейших исследований.

2. Филлипситы, образующиеся по базальтовым гиалокластитам. Они описаны многими авторами, хотя детали возникновения и формы кристаллизации на уровне сканирующей электронной микроскопии пока не прослежены. По-видимому, основной формой распространения являются синтетические образования в пустотах и интерстиционных промежутках. Формирование филлипсита при непосредственном преобразовании крупных обломков основных стекол не доказано. Этот тип генетически близок к филлипситам, часто встречающимся в ассоциации со смектитам в гальмиролитически-измененных базальтах океанического субстрата.

3. Филлипситы, присутствующие в биогенных карбонатных и кремнистых породах. В Тирренском море в скв. 373 описана цементация филлипситом фораминиферо-нанопланктоновой породы, причем филлипсит иногда пронизывает и стенки раковин фораминифер. Особенно интенсивное формирование крупных кристаллических оторочек филлипсита было зафиксировано на контакте базальтов и карбонатных пород.

Этот перечень не исключает, конечно, других типов образования филлипситов в породах осадочного слоя океанов. Например, филлипсит часто присутствует в ядрах железомарганцевых конкреций, где он также ассоциирует с обломками измененных гиалокластов и смектитам. Вероятно, образование филлипсита должно интенсифицироваться воздействием гидротермальных растворов или просто повышенными значениями температур. Доказательством участия гидротермальных растворов могут служить описанные выше своеобразные крупные зональные кристаллы филлипсита, состоящие из чередующихся зон роста филлипсита, гидроокислов железа и марганца, а также родохрозита (см. рис. 7).

Филлипсит в осадочном слое нестойк; это убедительно иллюстрируется данными С. Стонцифера [Stoncifer, 1976, 1978] и Дж. Болса [Boles, 1977, 1978], показавших его постепенное исчезновение в колонках скважин глубоководного бурения с нарастанием глубины залегания более 50 м. Не менее важно то, что на глубинах даже первого десятка метров в плейстоценовых, плиоценовых и миоценовых глинах наблюдается сильная корродированность кристаллов филлипсита и замещение его глинистыми минералами (скв. 49-51).

Филлипсит сопровождается четким парагенезом других аутигенных минералов: железистых смектитов, гидроокислов железа и марганца, в ряде случаев

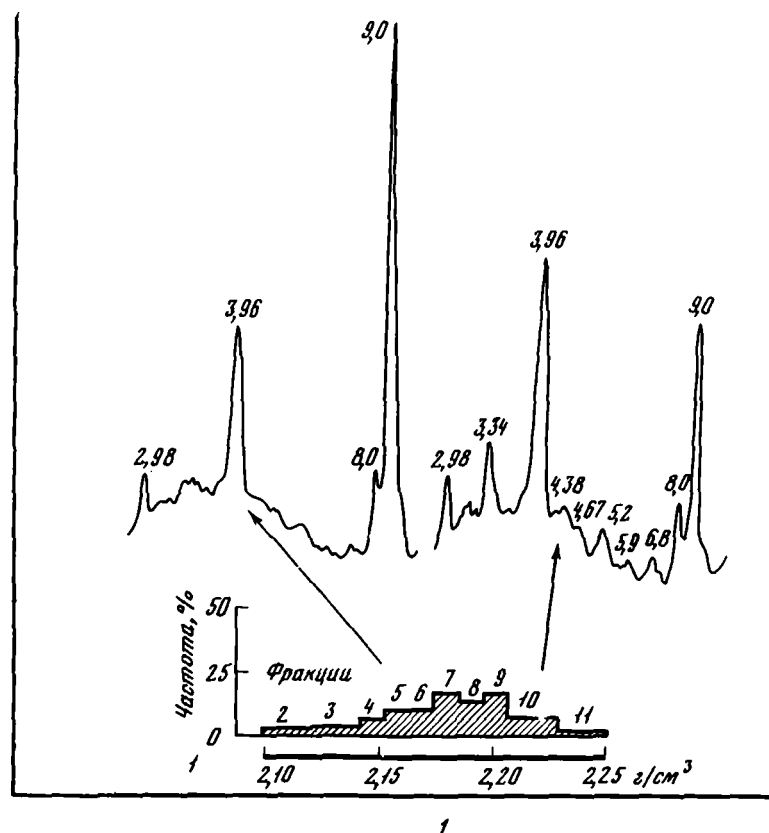


Рис. 10. Рентгеновая характеристика разных плотностных фракций образцов клиноптилолитов Индийского (обр. 27-252-9-2-90-92) - (1) и Атлантического (обр. 2-8А-9-1-33-35) - (2) океанов

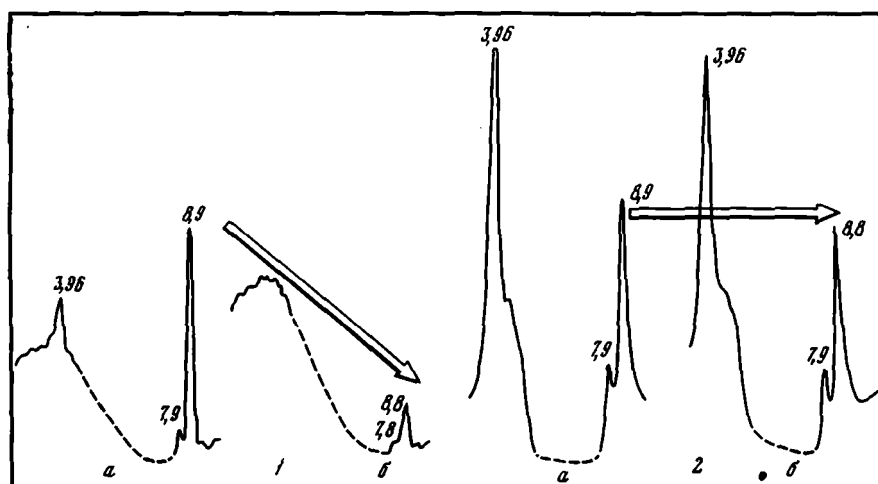
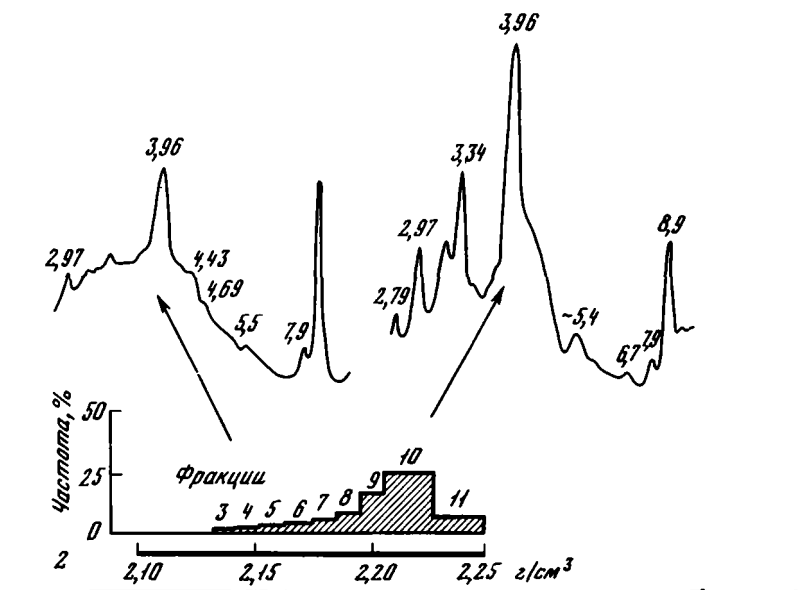


Рис. 11. Термоустойчивость различных плотностных фракций клиноптилолита из Атлантического океана (обр. 2-8А-9-1-33-35)

1 - легкая фракция 5; а - природное состояние, б - прогретое при температуре 550°C в течение 15 ч; 2 - тяжелая фракция 10: а - природное состояние, б - прогретое при температуре 550°C в течение 15 ч



2

барита. Возможно, присутствие барита является доказательством воздействия гидротерм. Во всяком случае, известны промежуточные формы между филлипситом и гармотомом, а в ряде участков Тихого океана присутствует типичный гармотом [Лисицына, Бутузова, 1976].

По данным статистических подсчетов Дж. Болса (см. рис. 3) видно, что клиноптилолиты практически приурочены к тем же типам пород, что и филлипситы. Однако минералого-петрографическое изучение показывает, что обстановки, в которых могут образовываться клиноптилолит и парагенезы связанных с ним минералов, шире и разнообразнее, чем у филлипсита. Прежде всего, клиноптилолит встречается не только в глубоководных, но и в мелководных отложениях. Для клиноптилолитов, связанных с собственно пелагическими глинами, создается впечатление, что они чаще встречаются в глинах, содержащих кремнистые осадки, хотя это не подкреплено пока статистическим материалом. Частота встречаемости клиноптилолитов в 2 раза превышает частоту встречаемости филлипситов, что, очевидно, определяется высокой насыщенностью клиноптилолитом глинисто-цеолит-кristобалитовых пород, широко распространенных в эоцене и позднем мелу.

Каковы же основные типы клиноптилолитсодержащих пород? Два из них описаны выше.

1. Кремнисто-глинистые породы, в которых широко развиты глобулярные образования, в некоторых случаях явно биогенной, в других — неясной, видимо абиогенной, природы. Глобули, или "шары", без следов биогенной структуры имеют те же размеры, что и глобули филлипсита; под бинокуляром и микроскопом они неотличимы от последних, и принадлежность их к клиноптилолиту устанавливается только рентгеновским анализом и под сканом.

2. Собственно глинистые породы с рассеянными в массе глинистого вещества кристаллами клиноптилолита. Следует, однако, подчеркнуть, что если

парагенетически связанными с филлипситом глинистыми минералами являются феррисмектиты, то парагенез клиноптилолитов более разнообразен: он чаще встречается с феррисмектитом и с палыгорскитом. Нередко состав глинистого вещества бывает смешанным: палыгорскит и ферримонтмориллонит присутствуют вместе в переменных количествах. Ассоциация клиноптилолит-палыгорскит-кристаллит исключительно широко распространена в эоцен-меловых отложениях как Тихого, так и Атлантического океана. Парагенез этих минералов широко обсуждается в литературе, и ему посвящена статья О.С. Ломовой и др. в настоящем сборнике.

3. Клинноптилолит в органогенных кремнистых и карбонатных породах часто представлен хорошо образованными кристаллами в пустотах органических остатков, интенсивно замещает радиолярии; под сканирующим электронным микроскопом он обычно встречается в ассоциации с леписферами кристаллита. Одновременно присутствуют таблитчатые и призматические кристаллы при явном преобладании последних; часто в цеолит-кристаллитовых породах отмечается примесь глинистых минералов – смектитов и палыгорскита. Смектит чаще всего сингенетичен с клиноптилолитом, а палыгорскит представляет, видимо, более поздний минерал. Иногда удается наблюдать следы интенсивной коррозии палыгорскитом кристаллов клиноптилолита.

4. Следует отметить еще один специфический тип пород, в которых распространены клиноптилолит-гейландитовые минералы и не был встречен филлипсит. Это черные сланцы, богатые органическим веществом, описанные Л.И. Боголюбовой и П.П. Тимофеевым [1978] (скв. 400, 402 Атлантического океана), и лигниты в Индийском океане (скв. 214), описанные Дж. Болсом [Boles, 1978]. Формы цеолитов клиноптилолит-гейландитовой группы в детритово-карбонатных мелководных породах, ассоциирующих с черными сланцами, шлифы которых были любезно предоставлены нам Л.И. Боголюбовой, совершенно отличны от клиноптилолитов всех других океанических пород. Они образуют крупные таблитчатые неделимые кристаллы размером до 0,2–0,3 мм с тонкой спайностью в одном направлении, иногда слабым двупреломлением и прямым угасанием. Кристаллы заполняют поровые промежутки или полости фораминифер, нередко в виде хорошо ограненных табличек и сростков они рассеяны в тонко агрегатной основной массе карбонатных пород, ассоциирующих с черными сланцами. Очень интересным оказывается то, что, в отличие от других океанических клиноптилолитов, эти цеолиты характеризуются низкой термостойкостью, приближающей их к переходным клиноптилолит-гейландитам. Однако этот тип клиноптилолит-гейландитовых минералов представляет главным образом минералогический интерес, показывая как существенно окружающая среда может влиять на химическую характеристику клиноптилолит-гейландитовых цеолитов.

Большое разнообразие пород, в которых встречается клиноптилолит, определяет и большее разнообразие парагенетически связанных с ним минералов: в глубоководных глинах это смектиты и палыгорскиты, гидроокислы железа и марганца; в кремнистых глинах и кремнистых породах обязательны и обильны минералы кремнезема – опал С-Т, кристаллит, кварц; в породах, обогащенных органическим веществом, – пирит.

Вернемся к проблеме происхождения цеолитов и причин, определяющих возрастную зональность распределения филлипсита и клиноптилолита. Как уже говорилось, проблема эта дискуссионна и в последние годы подвергается широкому обсуждению [Коссовская, 1975; Лисицына, Бутузова, 1976, 1978; Stonecipher, 1976, 1977; Boles, 1977; Couture, 1977; Petzing, Chester, 1978; и др.].

То, что образование филлипсита связано с гальмиролитическим изменением базальтовой гиалокластике, не вызывает сейчас сомнений почти ни у кого. Этот процесс подробно описан Е. Бонатти [Bonatti, 1963], Р. Рексом [Rex, 1967], Н.С. Скорняковой, И.О. Мурдмаа [1968] и многими другими. Мнение Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [1976, 1978], связывающих образование филлипсита с преобразованием кислой пирокластике, принесенной с континента, не подтвердилось. В.В. Петрова, изучавшая вулканические стекла в

кернах скважин рейсов 6, 8, 16, 17, 20 DSDP Тихого океана на большом фактическом материале, показала, что кислые стекла обычно замещаются смектитами, но ни явления их аморфизации, ни образования по ним цеолитов обнаружено не было. Может быть, этот процесс способен идти в условиях гидротермальной переработки или повышенных значений теплового потока, при которых дисперсные кислые стекла смогут принять участие в синтезе новых фаз. Однако известно, что при преобразовании вулканического стекла в цеолиты в диапазоне pH 7–9 (который включает pH морской воды и иловых растворов в океанических осадках) отношение Si/Al материнского материала определяет отношение Si/Al образующегося цеолита. При $pH > 9$, в частности в условиях щелочных озер, сырьем для образования филлипсита может служить самый разнообразный алюмосиликатный материал, начиная от нестойких щелочных до наиболее стойких риолитовых стекол. По отношению Si/Al самым "подходящим" материалом для синтеза филлипситов в океанах являются базальты: отношение Si/Al в океанических филлипситах 2,4–2,8, в базальтах и щелочных базальтах 2,67, в андезитах 3,1, в риолитовых обсидианах 4,7 [Hay, 1966; Petzing, Chester, 1978].

Так как для синтеза филлипситов благоприятны щелочные условия, то можно предположить, что пятнистая неоднородность интенсивности насыщения цеолитами красных глубоководных глин контролируется в известной степени первичной щелочностью материнского материала, в частности, присутствием щелочных базальтоидов. Широкая распространенность филлипсита в осадках районов подводных поднятий со свойственным им щелочным базальтовым вулканизмом отмечалась в литературе. Хорошо известно присутствие разнообразных пеплов щелочных пород в поверхностном слое осадков [Чайников и др., 1976]. В последние годы обнаружено широкое распространение щелочных основных пород в центральной и восточной котловинах Тихого океана [Nothland, 1976; Byerly, Melson, 1976; Sabbarao Heknian, 1978]. Можно предположить, что обилие филлипсита в центральной части Тихого океана объясняется широким развитием в пределах этого региона щелочного вулканизма.

Особенно дискуссионным является вопрос о причинах зонального возрастного распределения филлипсита и клиноптилолита. А.Г. Коссовской [1975] было высказано предположение, что причинами зонального распределения цеолитов могут быть: 1) эпигенетическое преобразование филлипсита в клиноптилолит за счет перестройки структуры первого и использования при формировании второго SiO_2 растворенных кремнистых организмов, 2) первичные отличия в эти геологические периоды состава вулканического материала, за счет которого образовывались эти два цеолита.

Точка зрения эпигенетического преобразования филлипсита в клиноптилолит доминирует сейчас среди исследователей, многие из которых привели веские доказательства ее справедливости [Couture, 1977; Stouffer, 1976, 1977; Boles et al., 1978; и др.]. В то же время Дж. Петзинг и Р. Честер [Petzing, Chester, 1978] придерживаются другой концепции. Они считают, что филлипсит образуется при быстром разложении основных и щелочных стекол с низким отношением Si/Al и поэтому обилен в молодых осадках, а клиноптилолит формируется при медленном разложении кислых стекол с высоким отношением Si/Al , почему и распространен в более древних породах. Взгляды этих авторов не подтверждаются характеристикой отличий вулканизма в голоцен–миocene и эоцен–мелу. Напротив, как по данным Джонса [Jones, 1973], так и по нашим наблюдениям, для эоцен–меловых пород Тихого океана характерно преимущественное распространение не кислых (как в плейстоцен–миоценовых отложениях), а более основных и щелочно–основных стекол. Впрочем, Дж. Петзинг и Р. Честер допускают и локальный синтез клиноптилолита при участии кремнезема растворенных органических остатков. Решение этого вопроса требует дальнейшего изучения состава вулканогенного материала в породах различного возраста.

Рассмотрим имеющиеся факты. Как отмечалось выше, накоплены достаточно убедительные доказательства нестойкости филлипсита в осадочном слое

океанов и его исчезновения на глубинах более 50 м, а судя по полученным нами данным – даже раньше. Если учесть, что температура у поверхности дна 4°C и что она существенно не менялась после миоцена [Savin et al., 1975], то можно прийти к заключению, что филлипсит образуется и устойчив при низких температурах. В то же время некоторые факты не позволяют уверенно считать, что формирование филлипсита не может определяться или, во всяком случае, интенсифицироваться повышенными значениями теплового потока или воздействием нагретых растворов. Достаточных данных для такого утверждения пока нет, однако в его пользу могут свидетельствовать интенсификация образования филлипсита на контакте базальтов и карбонатных илов в Срединно-Атлантическом хребте [Garrison, 1973] и, по-видимому, участие гидротермальных растворов в образовании некоторых разновидностей филлипситов, в частности описанных выше зональных кристаллов филлипсита с зонами родохрозита (см. рис. 7). Вероятно, гидротермальный генезис имеют и обнаруженные Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой [1976] чрезвычайно интересные цеолиты промежуточного состава – филлипсит-гармотом и собственно гармотом, содержащие соответственно 4,78 и 9,64% BaO и приуроченные к подводным горам Маркус-Неккер, а также в северо-восточной котловине Тихого океана.

Таким образом, нет достаточных данных для того, чтобы связывать генезис филлипситов только с низкими температурами поверхностного слоя и предполагать его исчезновение в колонке осадков в связи с постепенным и незначительным повышением температур, тем более что филлипсит очень широко распространен в гальмиролитически-измененных базальтах океанического дна, погруженных в настоящий момент на глубины, превышающие во многих случаях 800–1000 м.

По-видимому, метастабильным филлипсит является именно в осадочных породах и его постепенное исчезновение, одновременное с появлением более устойчивого клиноптилолита (см. рис. 2 и 4), может определяться присутствием свободного кремнезема, появляющегося при постепенном нарастающем эпигенетическом растворении кремневых организмов и нестабильных алюмосиликатных фаз. Существенно, что клиноптилолит не встречается ни в продуктах изменения океанических базальтов, ни среди базальтовых гиалокластов осадочных пород. Это типичный минерал именно осадочных образований, встречающийся обычно вместе с минералами группы кремнезема – опалом С-Т, кристобалитом, кварцем.

Особого внимания заслуживает наличие среди клиноптилолитовой минерализации в эоценовых и меловых осадках различных стадийных генераций клиноптилолитовых кристаллов. Напомним, что более ранняя генерация представлена в обоих случаях разрушенными таблитчатыми кристаллами, которые, судя по их относительной термостойкости, характеризуются менее высоким отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в то время как более поздним образованиям, представленным хорошо образованными призматическими кристаллами, присуща высокая термостойкость и, соответственно, очевидно, более высокие соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Если наша интерпретация встреченных стадийных образований клиноптилолитовых кристаллов правильна, то можно констатировать, что в ходе эволюции эпигенетической фазы аутигенного цеолитообразования имело место постепенное нарастание концентрации реакционноспособного кремнезема. Это свидетельствует о постепенном эпигенетическом образовании клиноптилолита, использующего для своего формирования растворение и переход в баланс аутигенного минералообразования соответствующих метастабильных форм исходных компонентов в осадке. К числу последних могут относиться не только кремневые микроорганизмы, но и широкий, а в ряде случаев, очевидно, разнородный набор компонентов – вулканические стекла разной основности и щелочности, а также более ранние аутигенные алюмосиликаты, в частности филлипсит.

В задачу будущих исследований входит изучение конкретного текстурно-минералогического распределения различных стадийных образований клиноптилолита. Такой анализ удобно провести на базе детального исследования обнаруженных глобулярных сфер, состоящих из колоний клиноптилолитовых кристал-

лико и их агрегатов. Морфогенетическое сходство абиогенных шаров клиноптилолита с аналогичными глобулярными образованиями, из которых выкристаллизовываются кристаллы филлипсита, позволяет рассматривать последние в качестве возможных метастабильных предшественников последующих превращений филлипсита в клиноптилолит.

Следует заметить, что глобулярные абиогенные образования клиноптилолита были встречены не только в океанах, но и в палеоценовых глинисто-кремнистых сланцах Калифорнии [Curtis, Cornell, 1972]. Однако наиболее перспективным объектом для детального морфогенетического изучения могут быть более молодые "шары" из океанических олигоценовых или миоценовых слоев, где фиксируется совместное присутствие филлипсита и клиноптилолита и наиболее полно раскрыты детали их взаимоотношения.

Другим веским доказательством эпигенетического происхождения зональности смены филлипсита клиноптилолитом являются данные Р. Кутюра [Couture, 1977], показавшего близость валового химического состава третичных смектит-филлипситовых и меловых смектит-пальгорскит-клиноптилолитовых глин, и Дж. Болса [Boles, 1977], установившего близкий катионный состав океанических филлипситов и клиноптилолитов. Однако при рассмотрении условий эпигенетических процессов, определивших формирование клиноптилолита, нельзя не учитывать важную специфику эоцен-меловых бассейнов. Как показали изотопные исследования кислорода бентоносных фораминифер, температуры в эоцене-мелу придонной воды достигали 150°C [Savin et al., 1975]. Совершенно естественно, что такие высокие значения температур не только наддонных, но, очевидно, и поровых вод не могли не интенсифицировать все процессы аутигенного минералообразования, в том числе и формирования цеолитов. Помимо этого, процесс образования клиноптилолита мог быть интенсифицирован и региональным влиянием гидротермальных растворов. Их присутствие, связанное с глобальной тектонической перестройкой океанического дна на границе эоцена-мела, фиксируется повсеместно появлением в это время кремней и порцеланитов, заполняемых в карбонатно-кремнистых породах остатков организмов халцедоном, широким распространением пальгорскита и железомарганцевых микроконкреций. Повышенные температуры образования пальгорскита в осадочных породах Тихого океана были недавно зафиксированы по изотопному составу кислорода [Curch, Velde, 1979].

В олигоцене наблюдается общее снижение температур океанической воды и ее возрастание в середине миоцена, т.е. в том же временном интервале, где наблюдается и пик интенсификации цеолитообразования (см. рис. 2). Если учесть, что для временных интервалов миоцен и эоцен — поздний мел установлена глобальная интенсификация вулканической деятельности как в океанах, так и на континентах [Kennet et al., 1977], то становится очевидным, как тесно процессы цеолитообразования переплетаются с геологическими явлениями, имеющими общепланетарное значение. Этот важнейший вопрос, требующий специального изучения и обсуждения, не может быть рассмотрен в рамках настоящей статьи, однако в ее заключительном разделе мы коротко затронем перспективы таких исследований.

Цеолиты и проблемы глобальной корреляции геологических процессов. Проблема корреляции геологических процессов и явлений в глобальном масштабе — сейчас одна из важнейших проблем геологии. Цеолиты могут занять немаловажное место в этой проблеме. В работе Дж. Кеннета [Kennet et al., 1977] была показана возможность корреляции уровней интенсификации вулканизма по прослоям крупнозернистых пеглов, прослеженных авторами в океанах в скважинах глубоководного бурения и в сопредельных частях континентов. Более ранние отложения авторами не рассматривались, так как в палеоген-меловых породах океанов пепловые прослои трудно идентифицируются вследствие их эпигенетической измененности. Рядом исследователей высказывалось предположение, что горизонты кремней, так широко представленные в эоцене и мелу, могли образоваться за счет пеплового материала [Gibson, Towe, 1971]. У нас точка зрения первично-вулканогенного происхождения кремней в палеоген-

меловой формации Русской платформы обоснована В.И. Муравьевым [1973, 1979]. К этому же временному интервалу как в океанах, так и на континентах приурочено массовое распространение клиноптилолита, встречающегося в виде маломощных прослоев или в рассеянном виде в различных породах кремнисто-меловых платформенных формаций и образующего близкие к мономинеральным мощные прослои в туфах карбонатно-эффузивных комплексов геосинклиналей [Муравьев, 1976; Gottardi, Obradovic, 1978]. Широкое распространение клиноптилолит-кristобалитовых пород со смектитамми, а в некоторых районах и с палыгорскитом в кремнисто-меловых формациях палеогена-мела известно в пределах СССР, а также в странах Европы, в Северной Африке, в США [Weaver, Becu, 1977; Natan, Flexer, 1977; Gottardi, Obradovic, 1978].

А.Г. Коссовской и В.И. Муравьевым [1975] было показано минералогическое и структурное сходство некоторых клиноптилолит-кristобалитовых пород Русской платформы и океанических отложений и высказано предположение об их образовании при участии вулканического пеплового материала щелочного состава, отличающегося высокой нестойкостью ("камуфлированная пирокластическая").

Было бы очень важно и интересно выявить, существуют ли узкие стратиграфические точно датированные уровни интенсивного цеолитообразования, которые можно было бы скоррелировать в океанах и на континентах подобно тому, как это удалось сделать для пепловых прослоев Дж. Кеннету [Kennet et al., 1977]. Пик интенсивного цеолитообразования в океанах в миоцене, синхронный с пиком глобальной вулканической деятельности, делает такое исследование очень перспективным.

Конкретным объектом может быть парагенез минералов - клиноптилолит-смектит-кristобалит в цеолитовых туфах палеоген-меловых карбонатно-вулканогенных формаций Кавказа и тот же парагенез, встречающийся повсеместно в рассеянном виде в некоторых породах кремнисто-меловых формаций Русской платформы. На этом примере можно попытаться выявить и проследить сопряжение синхронных горизонтов, характеризующихся интенсивным цеолитообразованием в платформенных и геосинклинальных областях. Осуществление такой работы позволило бы на огромных площадях, даже в обычных осадочных породах с "камуфлированной пирокластикой", свидетелями первичного присутствия которой являются цеолиты, проследить вспышки активизации вулканической деятельности. Иными словами, цеолиты могли бы играть роль индикаторов определенных геологических происшествий в глобальной истории Земли.

Литература

- Боголюбова Л.И., Тимофеев П.П. Состав органического вещества в черных сланцах котловины Зеленого Мыса (Восточная Атлантика) и их нефтематеринский потенциал. - Литол. и полезные ископ., 1978, № 5.
- Бурьенова Е.З., Богданов В.В. Закономерности распределения аутигенных цеолитов - ломонтита и гейландита в осадочных породах Тарбагатайского месторождения угля. - Литол. и полезные ископ., 1967, № 2.
- Бутузова Г.Ю. К познанию цеолитов гейландитовой группы. - Литол. и полезные ископ., 1964, № 4.
- Бушинский Г.И. Морденит в морских отложениях юры, мела и палеогена. - Докл. АН СССР, 1950, т. 73, № 6.
- Васильев В.С., Колбин М.Е., Краснова В.Н. Цеолиты в мезозойских и кайнозойских отложениях Пензенской области. - Докл. АН СССР, 1956, т. 111, № 2.
- Запорожцева А.С., Вишневская Т.Н., Глушинский П.И. Цеолиты меловых отложений Якутии. - Литол. и полезные ископ., 1963, № 2.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных отложений. - Литол. и полезные ископ., 1975, № 2.
- Коссовская А.Г., Муравьев В.И. О тождестве океанических и платформенных цеолит-кristобалитовых пород. - Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 2.
- Коссовская А.Г., ШUTOB В.Д. Типы регионального эпигенеза и начального метафоризма и их связь с тектонической обстановкой на материках и в океанах. - Геотектоника, 1976, № 2.

- Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. Цеолиты в осадках литологического профиля через Тихий океан. – Литол. и полезные ископ., 1976, № 2.
- Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. Аутигенные цеолиты в осадочном чехле Мирового океана. – Литол. и полезные ископ., 1978, № 6.
- Логвиненко Н.В., Кулеско Г.И., Шуменко С.И. Исследование некоторых гидротермальных и осадочных гейландитов. – Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1962, № 16.
- Муравьев В.И. О генезисе опок. – Литол. и полезные ископ., 1973, № 4.
- Муравьев В.И. Породы-индикаторы глобальных изменений экологических обстановок. – Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 4.
- Муравьев В.И. Особенности состава цеолитов глауконитово-кремнистой формации и проблема классификации группы клиноптилолита-гейландита. – Литол. и полезные ископ., 1979, № 2.
- Петрова В.В. Цеолиты Паратунского месторождения. – В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970.
- Ренгартен Н.В. Цеолит из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях восточного склона Урала. – Докл. АН СССР, 1945, т. 48, № 8.
- Ситникова З.И. Аутигенные цеолиты из меловых отложений Южного Зауралья. – Минерал. сб., Уф АН СССР, 1968, № 8.
- Скорнякова Н.С., Курносое В.Б., Туранская Н.В. и др. Селиолиты и палыгорскиты Индийского океана. – Литол. и полезные ископ., 1978, № 6.
- Скорнякова Н.С., Мурдмаа И.О. Литолого-фациальные типы красных глубоководных глин Тихого океана. – Литол. и полезные ископ., 1968, № 6.
- Чайников В.И., Черныш В.Н., Павленко Д.И. Петрохимия вулканического пепла из донных отложений Японского моря и северо-западной части Тихого океана. – Геохимия, 1976, № 5.
- Челишев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит: Обзор. Сер. IV М.: ОЦНТИ ВИЭМС, 1974.
- Шуменко С.И. О цеолитах группы гейландита. – Литол. и полезные ископ., 1972, № 5.
- Шуменко С.И., Шевченко А.Я., Супрычев В.А. Электронно-микроскопическое изучение цеолитов из осадочных и вулканогенно-осадочных пород. – Литол. и полезные ископ., 1978, № 3.
- Alietti A. Polymorphism and crystallochemistry of heulandites and clinoptilolites. – Amer. Mineral., 1972, vol. 57, N 9–10.
- Bass M.N., Moberly R., Rhodes J.M. et al. Volcanic rocks cored in the Central Pacific, Leg XVII. Washington, 1973.
- Boles J.R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. – Amer. Mineral., 1972, vol. 57, N 9/10.
- Boles J.R. Zeolites in deep-sea sediments. Mineralogy and geology of natural zeolites. – Mineral. Soc. Amer., 1977, vol. 4.
- Boles J.R., Wise W.S. Nature and origin of deep-sea clinoptilolites. – In: Natural zeolites. Tucson, Ariz. 1976. Oxford etc, 1978.
- Bonatti E. Zeolites in Pacific pelagic sediments. – Trans. N.Y. Acad. Sci., Ser. II, 1963, vol. 25.
- Brown G., Catt I.A., Wair A.H. Zeolites of the clinoptilolite – heulandites type in sediments of south-east England. – Mineral Mag., 1969, vol. 37, N 288.
- Byerly G.R., Vogt W.R. Rhyodacites, andesites, forrobasalts and ocean tholeites from the Galapagos spreading center. – Earth and Planet. Sci. Lett., 1976, vol. 30.
- Couture R.A. Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite containing sediments from the Pacific ocean. – Chem. Geol., 1977, N 19.
- Curch T.M., Veld B. Geochemistry and origine of deep-sea Pacific palygorskite deposite. – Chem. Geology, 1979, vol. 25.
- Curtis C.D., Cornell W.S. Unusual occurrence of clinoptilolite Fresno country, California. – Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, vol. 83.
- Fulizova L.D., Kirov G.N., Vassilenko V.B. Chemical composition, properties and nomenclature of the heulandite group of zeolites. – Dokl. Bolg. Acad. nauk, 1972, vol. 25, N 8.
- Garrison R.E., Hein J.R., Anderson T.F. Litified carbonate sediment and zeolitic tuff in basalts Mid-Atlantic Ridge. – Sedimentology, 1973.
- Gibson T.G., Towe K.M. Eocen volcanism and the origin of horisont A. – Science, 1971, vol. 72, N 3972.
- Gottardi G., J. Obradovic. Sedimentary zeolites in Europe. – Fortschr. Miner., 1978, vol. 56, N 2.

- Hay R.L. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. — *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, 1966, N 85.
- Jones E.J. Volcanic glass in abyssal clays sampled at DSDP Leg 20 DSDP Northwest Pacific. Initial Reports, Leg XX, Washington, 1973.
- Kastner M. Diagenesis of basal sediments and basalt of site 322, 323, Leg XXXV, 1976.
- Kennet J.P., Birney A.R., Thunell K.C. Episodes of cenozoic volcanism in the Circum-Pacific region. — *J. Volcanol. and Geotherm. Res.*, 1977, vol. 2.
- Mason B., Sand L.B. Clinoptilolite from Patagonia: the relationship between clinoptilolite and heulandite. — *Amer. Mineral.*, 1960, vol. 45, N 3/4.
- Merkle A.B., Slaughter. Determination and refinement of the structure of heulandite. — *Amer. Mineral.*, 1968, vol. 53.
- Minato H., Utada M. Clinoptilolite from Japan. — *Repr. Adv. Chem.*, 1971. Ser. 101 "Molecular Sieve Zeolites" — 1".
- Mumpton F.A. Clinoptilolite redefined. — *Amer. Mineral.*, 1960, vol. 45, N 3/4.
- Natan J., Flexer A. Clinoptilolite, paragenesis and stratigraphy. — *Sedimentology*, 1977, vol. 24, N 6.
- Northland J. Petrology of volcanic rocks dredged from seamounts in the Line Islands. — *Initial Reports. DSDP*, 1976, vol. 33.
- Peterson M.N.A., Edgar N.T., Rex R.W. — *Initial Reports DSDP*, 1970, vol. 2.
- Petzing J., Chester R. Composition and origin of palygorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific ocean. — *Comments Chem. Geol.*, 1978, vol. 21.
- Rex R.W. Authigenic silicates formed from basaltic glass by more than 60 million years, contact with sea water, Sylman Guyot, Marshall Islands. — In: *Clays and Clay Minerals. Proc. 15th Nat. Conf.*, Tokyo, 1967.
- Savin S.M., Douglas R.G., Stenli F.G. Tertiary marine paleotemperatures. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1975, vol. 86.
- Sheppard R.A., Gude J.A. Distribution and genesis of authigenic silicate minerals in tuffs of pleistocene Lake Tecopa, Inyo County, California. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1968, vol. 597.
- Shepard R.A., Gude I.A. Diagenesis of tuffs in the Barrstun formation, Mud Hills, San Bernardino County, California. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1969, vol. 634.
- Shepard R.A., Gude A.J. Zeolites and associated minerals in tuffaceous rock of the Big Sandy formation, Mohave County, Arizona. — *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1973, N 830.
- Stoncipher S.A. Chemistry of deep-sea phillipsite, clinoptilolite and host sediments. *Natural zeolites: Occurrence, properties, use.* Pergamon Press, Oxford, 1978.
- Stoncipher S.A. Origin, distribution and diagenesis of phillipsite and clinoptilolite in deep-sea sediments. — *Chem. Geology*, 1976, vol. 17.
- Subarao R.V., Hekimian R. Alkali-enriched rocks from the central eastern Pacific ocean. — *Mar. Geol.*, 1978.
- Surdam R.C. The genesis of phillipsite in recent tuffs at Teels Marsh, Nevada, U.S. — In: *Japan Seminar on the Origin and Mineralogy of Sedimentary Zeolites*, Tokio, 1971. (Abstr.).
- Surdam R.C. Zeolites in closed hydrologic systems. *Mineralogy and geology of natural zeolites.* — *Mineral. Soc. Amer.*, 1977, vol. 4.
- Utada M. Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the neogene pyroclastic rocks in Japan. — *Sci. Pap. Col. Gen. Educat. Univ. Tokyo*, 1970, vol. 20.
- Utada M., Minato H. Synthesis of species-p from clinoptilolite at low temperatures and pressures. — *Mineral. J.*, 1969, vol. 6, N 1/2.
- Weaver C.D., Becu K.C. Miocene of the S.E. USA: A model for chemical sedimentation in a peri-marine environment. — *Sediment. Geol.*, 1977, vol. 17, N 1/2.
- Wise W.S., Nokleberg W.J., Kokinos M. Clinoptilolite and ferrierite from Agoura, California. — *Amer. Mineral.*, 1969, vol. 54.

В.И. ПЕТРОВ

О МАГМАТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ И ЦЕОЛИТАХ
МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД

Из всей большой группы цеолитовых минералов магматический генезис может быть более или менее обоснованно предположен только для анальцима. Еще в 1891 г. В. Линдгрэн обратил внимание на существование в штате Монтана (США) базальтов, в которых вкрапленники были образованы анальцимом. Позднее, в 1931 г., в горах Хайвуд, в Монтане, подобные же породы детально изучил Е.С. Ларсен [Larsen, Buie, 1938], который довольно уверенно говорил о магматическом генезисе анальцима. После работ В. Линдгрена анальцимовые базальты были найдены во многих районах мира. Их описали в Сардинии, Чехославии, Ирландии. Оказалось, что порфировый анальцим свойствен не только щелочным базальтоидам, но и породам существенно калищатовым. Уже в 1914 г. в Канаде, в провинции Альберта (район Кронс-нест), Мак-Кензи [Mak-Kenzie, 1915] описал такие породы под именем блерморита.

Эффузивные породы, содержащие вкрапленный анальцим, известны в СССР; в 1947 г. анальцимовые андезиты и анальцимовые базальты описал М.А. Кашкай [1947] из своих сборов и Талыше (Азербайджан), к югу от г. Баку. Эти породы образуют здесь лавовые пласты и туфы среди местных эоценовых вулканогенных пород. В конце 40-х годов Н.В. Самойлова сумела собрать ряд образцов этих пород (по дороге между пос. Кися-Кала и сел. Пештасар), которые удалось детально изучить [Белянкин и др., 1951]. Собранные авгитовые андезиты залегают в самых верхах местной верхнеэоценовой толщи. Порода эта явно порфировая, причем бросаются в глаза характерные восьмиугольные вкрапленники анальцима. При микроскопическом изучении удалось установить, что 60% всей породы составляет мелкозернистая основная масса, в которой различаются микролиты санидина, скелеты магнетита, мельчайшие восьмиугольники анальцима и частично хлоритизированное стекло. Вкрапленники представлены анальцимом (около 20%), санидином (примерно 10%), плагиоклазом (около 5%), авгитом и магнезитом. Порфировые вкрапленники анальцима, хотя и являются самыми крупными (около 3 мм в поперечнике), но образовались позднее других, поскольку включают в себя вкрапленники санидина. Форма анальцимовых вкрапленников тетрагонтриоктаэдрическая. Взаимоотношение вкрапленников анальцима с вмещающей основной массой свидетельствует о том, что вкрапленники кристаллизовались тогда, когда основная масса была еще подвижной. Микролиты санидина отчетливо обтекают вкрапленники. Сторонники магматической кристаллизации анальцима все эти признаки трактуют как доказательство его первичной кристаллизации.

Существует, однако, представление, что анальцим в этих вкрапленниках вторичный: предполагается, что первоначально вкрапленники образовывал лейцит, имеющий в них совершенно такую же форму, а впоследствии произошла "анальцимизация" лейцита. Механизм такой анальцимизации, однако, неясен. Следует отметить, что в свое время такой точки зрения придерживался и автор настоящего обзора [Белянкин и др., 1951]. Основанием для такого заключения послужила, во-первых, неуверенность в возможности первичной кристаллизации анальцима из магмы и, во-вторых, постоянная ассоциация анальцимовых эффузивов с лейцитовыми [Петров, 1947]. Кроме того, все изученные породы — как анальцимовые андезиты Талыша (Азербайджан), так и базальты Монтаны (США) и блермориты Альберты (Канада) — являются породами палеогенными, и здесь постгенетическую анальцимизацию предположить довольно просто. П. Веббом [Webb, 1973] на территории Кении в рифтовой зоне, в районе Туркина, среди лавовых излияний плиоценового шитового вулкана

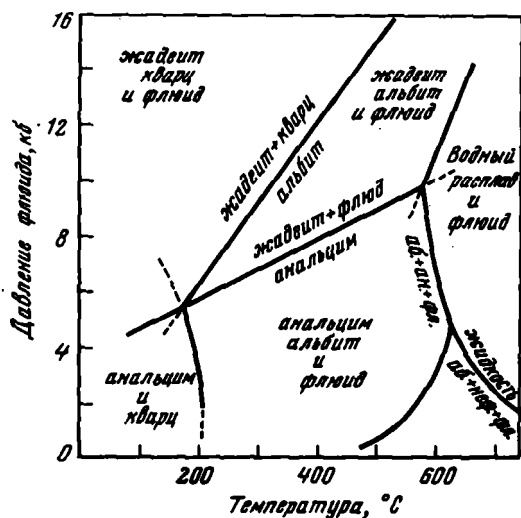


Рис. 1. Диаграмма состояния анальцима (по Лио [Liou, 1971a])

встречены потоки анальцимового фonoлита. Он уверенно считает, что анальцит здесь первичный.

Целесообразно отметить, что георетически сейчас можно допускать обе возможности. Эксперимент позволяет довольно уверенно говорить о большей вероятности кристаллизации первичного анальцима из магмы. На рис. 1 дается составленная Дж. Лио [Liou, 1971a] диаграмма области устойчивости анальцима [см. также Roux, 1976]. На ней очень хорошо видно, что при некотором давлении, которое вполне возможно в

магматическом очаге вулканической постройки, анальцит может кристаллизоваться непосредственно из расплава. Из диаграммы стабильности анальцима видна и причина присутствия вкрапленников анальцима только в щелочных породах. Анальцит с кварцем может встречаться совместно лишь в низкотемпературных гидротермальных жилах.

Рассматривая диаграмму Дж. Лио, следует обратить внимание ещё и на возможность существования анальцима при довольно больших давлениях в ассоциации с жадеитом и альбитом. Действительно, анальцит отмечен в ряде жадеитовых месторождений (Сан-Бенито в США, хребет Борус в Западном Саяне и Прибалхашье [Добрецов, 1962]). По данным Н.Л. Добрецова, этот анальцит отличается от обычного анальцима цеолитовых ассоциаций своей аномальностью, явным двупреломлением и двойниковатостью. Анальцит встречается, образуя ксеноморфные зерна в жадеитах, местами замешая жадеит, образуя жилки и сростки с кварцем. Вероятно, в этом анальците можно видеть анальцит, претерпевший инверсию из анальцимовой фазы высокого давления [Yoder, Weir, 1960].

Кроме базальтов, анальцит наряду с другими цеолитами является важнейшим компонентом гипабиссальных габброидных пород — так называемых тешенитов и близких к ним.

Впервые название «тешенит» было присвоено жильным цеолитсодержащим породам у г. Цешин. Впоследствии подобные породы были открыты и у нас; в Закавказье их впервые обнаружил Э. Фавр в районе г. Кутаиси, где они издавна использовались как высококачественный строительный материал. Первое описание их дано Г. Чермаком в 1872 г., а более подробное — в 1915 г. Д.С. Белянкиным [1915]. Тогда было найдено еще одно тешенитовое тело в долине р. Иори. Перед Великой Отечественной войной были открыты еще два крайне интересных района распространения тешенитов: около сел. Никорциминда, к северо-востоку от г. Кутаиси, и у селений Копадзе, Сакунети и Цнис, к северу от г. Ахалхиве в Южной Грузии [Белякин, Петров, 1940a]. Известны еще некоторые выходы подобных же пород в Триалетском хребте и у г. Боржоми. Тешениты отмечались в Тальше [Кашкай, 1947].

Вне Кавказа тешениты были описаны И. Рачковским [1912] в Минусинской котловине.

Облик тешенитов из разных районов более или менее одинаков. Они различаются только количественно-минеральным составом, крупностью зерна и иногда свежестью отдельных минералов. Наиболее типично микроскопическое строение тешенитов Курсеби. Основу этих пород составляет обычно более или менее идиоморфный плагиоклаз и пироксен авгитового ряда, иногда дающий хорошо ограненные кристаллы. Плагиоклаз, как правило, зональный; в центре кристалла располагается лабрадор, иногда даже лабрадор-битовнит. Краевые

зоны более кислые, до олигоклаз-андезина, и, наконец, в самом краю часто отмечается каемка калиевого полевого шпата — санидина или анортотклаза.

В интерстициях между плагиоклазовыми кристаллами и иногда авгитом встречается анальцит. Кроме анальцита, в тешенитах вообще и в тешените Курсеби в частности встречаются и другие цеолиты: натролит, стильбит, особенно часто томсонит. Иногда они, подобно анальциту, выполняют интерстиции, но более часто ими замещаются полевые шпаты, обычно проникая по трещинам среди почти не затронутых цеолитизацией кислых разностей в центр кристалла, где иногда почти целиком замещают основную середину кристаллов. Замещение может быть монокристалльным или мономинеральным, но встречаются случаи, когда полевой шпат заменяется полиминеральным цеолитовым агрегатом. В межкристалльных участках в ряде мест образуются микрожеоды с характерной зональностью: с выделением хлоритового агрегата, нарастающего на безводные минералы породы, и с последующим нарастанием на хлорит цеолитов; в составе таких цеолитовых ассоциаций встречается и поздний анальцит. Иногда, разрастаясь за счет растворяющихся полевых шпатов, микрожеоды переходят в настоящие жеоды с крустифицированной пустотой в центре. В Курсебском карьере стройматериалов приходилось находить образцы с прекрасными кристаллами цеолитов — стильбита и анальцита.

От этих типичных, наиболее распространенных тешенитов более редкие отличаются прежде всего характером темного минерала. Встречаются тешениты рогово-обманковые, баркевикитовые и биотитовые. Баркевикит в этих случаях может образовывать длинные идиоморфные иглы, создающие ткань породы; промежутки между ними выполнены лейкократовым полевошпат-цеолитовым материалом. Обычны еще вариации в составе плагиоклаза: чем более лейкократовый тешенит, тем кислее в нем полевой шпат; меняется и содержание калиевого полевого шпата. На Кавказе встречались почти нацело санидиновые разности тешенитов.

Описанный петрографический состав и взаимоотношения цеолитов с полевыми шпатами позволяют считать, что в тешенитах значительная часть цеолитов образовалась за счет перерождения ранее закристаллизованных полевых шпатов. Структурные соотношения показывают, что непосредственно из остаточной магматической жидкости кристаллизуется только анальцит. Остальные цеолиты — цеолиты главной фазы цеолитизации — наложены на уже почти твердую горную породу.

Естествен вопрос о времени цеолитизации: можно ли ее рассматривать как образованную на последних этапах отвердевания тешенитового массива или главную роль здесь играли водные растворы, пришедшие извне и действовавшие на уже полностью сформированную и остывшую горную породу. Нам представляется, что на этот вопрос можно ответить исходя из полевых и микроскопических наблюдений над жильными образованиями, связанными с тешенитовыми интрузивами и их контактным ореолом.

Около г. Ахалцихе в Грузии р. Кура делает большую петлю, оставляя внутри петли на правом берегу холмистую равнину, геологически описанную С.И. Лукашевичем и В.А. Страховым [1933]. В этом районе известны многочисленные мелкие камптонитовые и тешенитовые интрузии. Для рассматриваемого в настоящей статье вопроса особый интерес представляет месторождение камптонита близ сел. Сакунети. В каменоломне, существовавшей в момент нашего посещения [Белянкин, Петров, 1940а], были видны следующие взаимоотношения горных пород (рис. 2). В камптонит — стекловатую породу с основным плагиоклазом и небольшими редкими кристаллами фельдшпатоида, которые условно были нами определены как лейцит, уже после его отвердевания внедрилась тешенитовая жила. Комагматичность камптонита и тешенита не вызывает сомнения: и в камптонит, и в тешенит входят те же минералы, но в иных соотношениях (таблица). Трещина, заполненная тешенитом, приоткрывалась неоднократно, выполняясь каждый раз более мелкозернистой и более богатой калиевым полевым шпатом и цеолитами породой. Наиболее крупнозернистый баркевикитовый тешенит представлен обр. 58, где цеолиты и анортотклаз составляют 67,3%; затем по верхней стенке жилы внедрился более мел-

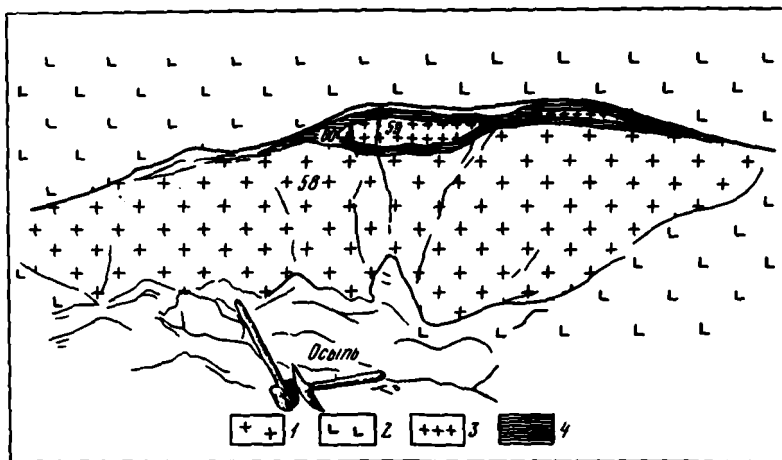


Рис. 2. Схематический вид обнажения, разрабатываемого каменоломней близ сел. Сакунети

1 - тешенит; 2 - камптонит; 3 - мелкозернистый тешенит; 4 - тешенит-аплит; номера на рисунке соответствуют номеру образца в таблице

козернистый тешенит (обр. 59), в котором анортоклаз и цеолиты составляют более 70% породы, и, наконец, последним внедрился тешенит-аплит (обр. 60) - существенно калиево-полевошпатовая порода. Последовательно внедрившиеся "остаточные" магмы, таким образом, явно были более щелочными, более богатыми водой, и, видимо, более холодными, что и выразилось в выделении больших количеств калиевого полевого шпата и цеолитов.

Количественно-минеральный состав жильных тешенитов из каменоломни близ сел. Сакунети (%)

Минерал	Обр. 58	Обр. 59	Обр. 60
Анортоклаз	28,2	33,7	82,4
Плагноклаз	9,1	1,5	Следы
Томсонит	20,8	11,6	4,4
Анальцим	18,3	25,7	6,5
Авгит	9,1	6,6	Следы
Баревикит	Следы	19,3	3,7
Биотит	11,2	Следы	Нет
Магнетит	1,2	0,6	1,0
Апатит	1,8	Следы	Следы
Титанит	0,3	1,0	1,5

Подобные соотношения выделения цеолитов из обогащенных водой остаточных магм наблюдались нами в геохимически принципиально ином районе - в Ловозерском нефелин-сиенитовом массиве, где нам удалось изучить пегматитовую жилу Юбилейную. Вмещают жилу нормальные для массива нефелиновые сиениты, содержащие, кроме нефелина, эгирина и полевого шпата, небольшие кристаллики эвдиалита. Жила явно секущая, линзовидная. Порода, слагающая жилу, ярко-белая, резко выделяющаяся на фоне серой вмещающей породы. Мощность жилы в месте раздува не более метра, простирается она на 10-15 м. В осмотренной выработке можно наблюдать только край жилы, поскольку она видна только в одной ее стенке и не доходит до другой. Порода жилы примерно на 1/3 слагают те же минералы, которые встречаются во вмещающих породах, - полевые шпаты, нефелин, эгирин, эвдиалит. Большую часть составляют цеолиты, среди которых наиболее обилён натролит и многие редкие вод-

ные щелочные минералы, отсутствующие во вмещающей породе. Минералы материнской породы образуют в жиле правильные, хорошо образованные крупные кристаллы, а натролит и связанные с ним минералы выполняют промежутки. Бруски полевого шпата в жиле достигают 10–15 см по длинной стороне, а во вмещающих они не более 1–2 см. Эгирин образует длинные черные иглы и шаровидные сростки величиной в ладонь, эвдиалит – кристаллы величиной более грецкого ореха [Буссен и др., 1978].

О том, что порода жилы Юбилейная кристаллизовалась из остаточной магмы, выполнявшей трещину в материнской породе, а не образовалась в результате метасоматической переработки материнской породы, бывшей на этом месте, свидетельствуют, во-первых, крупные размеры кристаллов обычных минералов луврита и их совершенный идиоморфизм, а во-вторых, взаимоотношения их с материнской породой по зальбандам жилы. Особенно эффектны кристаллы эвдиалита, явно нарастающие на трещину (рис. 3). Обогащенность остаточной магмы водой и ее меньшая вязкость в этом случае очевидны.

Хорошим примером поздней кристаллизации водных минералов могут служить цеолитовые скарны. Очень эффективный случай этих образований был описан нами [Белянкин, Петров, 1939, 1941] из окрестности сел. Никорцминда в Грузии. Здесь в толщу верхнемеловых – аптских мергелей внедрилась тешенитовая интрузия. По минеральному характеру тешенит Никорцминды весьма напоминает описанные курсебские горные породы. Новым является здесь то, что за счет мергелей образовались цеолитовые скарны, вернее скарноиды, поскольку на их составе резко сказывается первоначальный состав мергелей. Отдельные слои сложены гибшитом и волластонитом, гибшитом и кальцитом, гибшитом и апофиллитом; встречаются цеолит–кальцитовые и натролит–хлоритовые слои, содержащие пироксен, гранат, гибшит и волластонит.

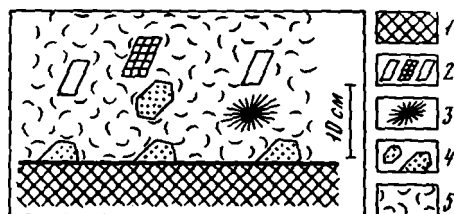
В скарнах первым кристаллизовалсяgrossуляровый гранат, вокруг которого нарастает гибшит, имеющий примерно тот же состав, что и grossуляр, но с той разницей, что одна формульная частица кремнекислоты в составе grossуляра заменена двумя частицами воды в гибшите. Равным образом волластонит – безводный силикат кальция – на более поздних стадиях продолжает рост в виде водного кальциевого силиката – ксонотлита. В ассоциации с гибшитом и ксонотлитом в скарнах встречаются апофиллит, анальцим и натролит.

На примере никорцминдских скарноидов хорошо видна кристаллизация водных минералов на поздних, относительно холодных этапах их формирования; безводный гранат замещается водным гибшитом, волластонит – ксонотлитом, а цеолиты, видимо, следует рассматривать как водный аналог полевых шпатов.

Выделение цеолитов и других водных минералов в эффузивных породах имеет принципиально иной характер. Сейчас уже можно уверенно говорить, что никогда в пустотах эффузивов, лавах и вулканическом пополе непосредственно после их извержения не встречается цеолитов и других минералов, которые обычно именуются “поствулканическими”. В свежих лавах и туфах, возникших в процессе извержения, пустоты всегда не заполнены. Только позднее проходящие через лавы и туфы гидротермы перерабатывали материнские породы и отлагали цеолиты, кальцит и ассоциирующие с ними минералы в пустотах. Источник гидротерм не очень ясен; они могут быть связаны с тем же вулканическим очагом, из которого изливалась лава, но более вероятно их связь с каким-либо соседним магматическим очагом. Прямые доказательства наложенности минерализации на уже сформированную эффузивную толщу были приведены еще более 20 лет назад Уоккером [Walker, 1951]. У нас в стране широкие исследования распространённости цеолитовых минералов и сопровождаемого цеолитами исландско-шпатового оруденения были проведены на Нижней Тунгуске [Агуреева, 1967; Гушин, 1975]. Эти работы отчетливо показали, что полости, возникающие в лавовом потоке, являются местом кристаллизации наложенных на лаву гидротермальных минералов. Чем спокойнее шла кристаллизация и чем больше были пустоты–кристаллизаторы, тем крупнее и совершеннее были встречающиеся в этих пустотах кристаллы исландского шпата.

рис. 3. Зарисовка участка зальбанда жилы Юбилейная в Ловозерских Тундрах

1 - нефелиновый сиенит; 2 - идиоморфные кристаллы нефелина и полевого шпата; 3 - сферолит эгирина; 4 - идиоморфные и наростшие эвдиалитовые кристаллы; 5 - существенно цеолитовая основная масса жилы Юбилейная



Все пустоты-кристаллизаторы в эффузивных породах могут быть классифицированы следующим образом:

1. Пустоты внутри лавовых потоков

а. Газовые пузыри, изометрические и вытянутые (миндалевидные)

б. Струи пузырей

в. Межшаровые пустоты

2. Пустоты на верхней и нижней поверхностях лавового потока

а. Лавовые тоннели

б. Пустоты коробления

в. Трещины поверхности (вязкого течения)

г. Обтекание неровностей почвы

3. Наложённые пустоты

а. Тектонические трещины

б. Крупные полости, возникающие при раздвижении трещин

Поры внутри потока обычно небольшие, однако очень много красивых жезд, хранящихся в музеях, выполненных цеолитами, апофиллитом и кальцитом, имеют именно такой характер. Особенно крупные пустоты наблюдаются в межшаровых пустотах шаровых лав. Здесь иногда встречаются и крупные промышленные кристаллы исландского шпата.

Наиболее крупные месторождения исландского шпата и цеолитов приурочены к границам лавовых потоков, поскольку здесь встречаются наиболее крупные пустоты. Лавовые тоннели образуются при вытекании жидкой лавы из-под застывшей верхней корки лавового потока. В этих случаях образуются крупные полости, иногда очень богатые исландским шпатом [Агуреева, 1967]. Изломы поверхности вязкого потока также зачастую создают крупные полости, богатые крупными кристаллами - цеолитами и исландским шпатом. Приуроченность цеолит-кальцитовых выделений к двум потокам, имеющим общую границу, уверенно говорит о наложенности цеолитового процесса. Цеолиты и кальцит в этом случае могут образоваться только после того, как оба контактирующих между собой потока полностью консолидировались, что невозможно для минералов, связанных с потоком лавы.

Еще более отчетливо наложенность цеолитового процесса следует из рассмотрения месторождений, приуроченных к наложенным трещинам, таким, как месторождения Разлом и Джекинда, где цеолитовые выделения и кальцит приурочены к тектоническим трещинам, рассекавшим уже полностью отвердевшие лавы и туфы [Гушин, 1975]. Залежи шпата и цеолитов формируются здесь не только в лаве, но и в плотных туфовых слоях, что тоже может рассматриваться как свидетельство наложенности цеолитового процесса. Весьма характерно, что в ассоциацию цеолитов в этих условиях входит ломонтит - минерал, возникающий только в условиях низких температур [Liou, 1971b].

При изучении современных геотермальных систем в вулканических областях удалось наблюдать современное наложенное цеолитообразование. Особенно хорошо это изучено на примере Камчатки, где ряд термальных полей разбурен [Трухин, Петрова, 1976]. Цеолиты здесь замещают минералы и основную стекловатую массу лав, через которые проходят термальные воды, и выделяются по трещинам и в пустотах породы. Весьма интересно, что цеолиты выделялись и на поверхности галек в русле р. Паратунки в тех местах, где выходит геотермальная вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Собственно магматическим минералом, выделяющимся из лавы, видимо, может быть только анальцит.

Из интрузивных остаточных богатых водой магм, имеющих относительно низкую температуру, могут кристаллизоваться натролит, стильбит, ломонит и другие водные минералы. Такие обогащенные водой "холодные" магмы могут образовывать пегматитовые жилы в нефелиновых сиенитах и секущие жилы, возникающие на последних этапах кристаллизации тешенитовых горных пород. Вместе с тем случаи выделения цеолитов, которые можно было бы отнести к магматической кристаллизации, крайне редки.

Главная же масса цеолитов, замещающих полевые шпаты и выделяющихся в пустотах эффузивных горных пород, явно наложенная и образуется в результате гидротермальной переработки лав и туфовых пород, ранее совершенно не содержащих цеолитов.

Образование цеолитов как наиболее устойчивого минерала при относительно низких температурах и давлениях, по нашему мнению, имеет очень большое теоретическое значение, так как позволяет рассматривать цеолитовые минералы как водные минералы низкого давления и низких температур, кристаллизующиеся в этих условиях вместо плагиоклазов.

В этом значении, может быть, и следует возродить представления Кумбса о "цеолитовой фации метаморфизма". Они сейчас практически перестали рассматриваться; нам кажется это не очень правильным, и понятие "цеолитовая фация метаморфизма", видимо, имеет глубокий смысл.

Литература

- Агуреева Н.В. Особенности строения цеолитовой минерализации шаровых лав среднего течения р. Нижней Тунгуски. — В кн.: Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. М.: Наука, 1967.
- Белянкин Д.С. Тешенит из Курсеби и его положение в системе горных пород. — Изв. Петрогр. политехн. ин-та. Отд-ние техн. и естествозн., 1915, т. 23, вып. 2.
- Белянкин Д.С., Петров В.П. Гибшит в Грузии. — Докл. АН СССР, 1939, т. 24, № 4.
- Белянкин Д.С., Петров В.П. Тешенито-камptonито-мончикитовые интрузии окрестностей г. Ахалдихе. — Труды ИГН АН СССР, 1940а, вып. 21. Петрогр. сер., № 7.
- Белянкин Д.С., Петров В.П. История исследования и некоторые новые данные по тешенитам и родственным с ними цеолитсодержащим породам на территории Грузии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1940б, т. 69, № 2/3.
- Белянкин Д.С., Петров В.П. Опыт ревизии химической формулы минерала гибшита. — Докл. АН СССР, 1941, т. 30, № 5.
- Белянкин Д.С., Самойлова Н.В., Петров В.П. Анальцит и лейцит в вулканогенном эоцене Талыша. — В кн.: Труды Минералогического музея. М.: Изд-во АН СССР, 1951, т. 3.
- Буссен П.В., Еськова Е.М., Меньшиков Ю.П. и др. Минералогия ультращелочных пегматитов. — В кн.: Проблемы геологии редких элементов. М.: Наука, 1978.
- Гушин Ю.Д. Структурные особенности месторождений исландского шпата в секущих телах траптов. — Сов. геол., 1975, № 12.
- Добрецов Н.Л. Аномальный анальцит из жадеитовых пород хребта Борус (Западный Саян) и его генезис. — Геол. и геофиз., 1962, № 12.
- Кашкай М.А. Основные и ультраосновные породы Азербайджана. Баку: Изд-во АН АзССР, 1947.
- Лукашевич С.И., Страхов В.А. Гидрогеологический очерк бассейна верхней Куры. — Материалы Закавказск. ИОВК (Загипровода), 1933, вып. 5.
- Петров В.П. Лейцитовые породы Закавказья. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1947, № 2.
- Рачковский И.П. К вопросу о породах щелочного ряда юго-западной части Енисейской губы. — Зап. Минерал. о-ва, 1912, т. 48.
- Трухин Ю.П., Петрова В.В. Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976.
- Larsen E.G., Buie B.E. Potash Alaltime and Pseudo-leucite from the Highwood Mountains of Montana. — Amer. Mineral., 1938, vol. 23, N 11.
- Liou J.G. Alaltime equilibria. Lithos, 1971a, N 4.
- Liou J.G. P.T. stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. — J. Petrol., 1971b, vol. 2, N 12.

- Mak-Kenzie J.D. The Crowsnest volcanics. — *Geol. Surv. Canad. Mus. Bull., Geol. Ser.*, 1915, N 4, N 20.
- Roux J., Hamilton D.L. Primary igneous analcite — an Experimental Study. — *J. Petrol.*, 1976, vol. 17, N 2.
- Walker G. The amygdale minerals in the tertiary lavas of Ireland. — *Miner. Mag.*, 1951, vol. 29, N 215.
- Webb P.K. An association of primary analcime and calcite in phonolite. — *Miner. Mag.*, 1973, vol. 39, N 226.
- Wilkinson J.F.G. Analcime phenocrysts in a vitrophyric analcinite — primary or secondary? — *Contribs Miner. and Petrol.*, 1977, vol. 64, N 1.
- Yoder H.S., Weir C.E. High-pressure form of analcite and free energy with pressure of analcite reactions. — *Amer. J. Sci.*, 1960, vol. 258 A.

УДК 549.67:533.066:553.241.1

С.И. НАБОКО

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД В ОБЛАСТЯХ РАЗГРУЗКИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В областях разгрузки гидротермальных систем формируются крупные, сложно построенные тела гидротермально-измененных пород из закономерно сочетающихся в пространстве метасоматических фаций. Среди них цеолитовая фация является типичной, занимает определенное положение в метасоматической колонке и может представлять промышленный интерес. Совокупность метасоматических фаций, их состав, вертикальная зональность, положение цеолитизированных пород среди других метасоматитов, набор цеолитов, ассоциации их с другими минералами у большинства гидротермальных систем мира имеют сходство. Это позволяет разработать критерии распознавания месторождений гидротермальных цеолитов среди древних месторождений иного генезиса.

В последние годы действующие гидротермальные системы усиленно изучаются в связи с использованием термальных вод и пара в народном хозяйстве. Это определило достаточно хорошую изученность геологических позиций современного гидротермального процесса, состава гидротермальных растворов и гидротермально-измененных пород от поверхности до глубины свыше километра.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Под гидротермальными системами в последние годы понимаются термоаномалии в верхней части земной коры областей современного вулканизма, приуроченные к определенным геологическим структурам и характеризующиеся поверхностной гидротермальной деятельностью [Белоусов, Сугробов, 1976]. Учитывая, что верхние части гидротермальных систем тесно связаны с окружающими подземными водами и находятся в условиях водонапорного режима, мы рассматриваем гидротермальные системы как высокотемпературные водонапорные системы. Возникают они в земной коре при внедрении в водоносные слои глубинного теплоносителя [Аверьев, 1966], т.е. в областях тектоно-магматической активности континентов и океанов существует восходящий тепломассовый поток аномальной высокой плотности. При благоприятных гидрогеологических условиях он реализуется в гидротермальные системы с областями разгрузки.

Гидротермальные системы на Камчатке локализованы в пределах грабен-синклиналей Восточной, Южной Камчатки и Срединного хребта и контролируются положением вулканов и разломных зон. В последние годы продуктивно развивается представление о связи гидротермальных процессов с долгоживущими вулканическими центрами. Мы видим эту связь в длительно действующем тепломассовом потоке из подкоровых глубин магмообразования. Реализация его в гид-

гидротермальную деятельность сопровождает активный вулканизм и продолжается после его прекращения в прямой связи с активными зонами разлома.

По геологическим условиям В.И. Белоусовым и В.М. Сугробовым [1976] выделяются два основных типа гидротермальных систем: Паужетско-Вайракейский высокотемпературный и Паратунский низкотемпературный. Первый свойствен геотермальным районам, расположенным в молодых структурно-фациальных зонах вулканических областей, сложенных вулканогенно-осадочными образованиями плиоцен-четвертичного возраста. Водовмещающие породы представлены псефитовыми и агломератовыми туфами.

Горизонтальное или слабонаклонное залегание вулканогенно-осадочных пород, наличие водоупора, перекрывающего обводненные породы, придает им закрытый характер. Благодаря наличию хорошо проницаемых субгоризонтально залегающих пород создаются условия для бокового перемещения гидротерм, вследствие чего термоаномалии имеют значительную площадь — в десятки квадратных километров [Белоусов, Сугробов, 1976]. Это определяет площадную гидротермальную переработку пород. Такой тип гидротермальных систем наиболее благоприятен для формирования пластовых тел промышленных скопелений цеолитов. На Камчатке к такому типу гидротермальных систем относятся Паужетка, Долина Гейзеров, Узон; на Курильских островах — Горячий Пляж (о-в Кунашир), в Новой Зеландии — Вайракей. Содержание цеолитов достигает 50% (Паужетка) или 90% (Долина Гейзеров). Образование цеолитов не характерно для месторождений Стимбот (штат Невада, США), Налачево на Камчатке, в разрезе которых преобладают массивные гранодиориты, и ограничено на Вайоталу, где большую роль играют игнимбриты.

В интервале глубин, вскрытых скважинами, на большинстве месторождений цеолиты определяются с поверхности до забоя: на Паужетке до 800 м, на Горячем Пляже до 760 м, на Паратунке до 1400 м, на Больше-Банном до 1200 м. Максимальное количество цеолитов в них приближено к поверхности. Цеолиты развиваются по всем типам пород: по базальтам Исландии, туфам липаритового состава зоны Таупо в Новой Зеландии и Невады, по андезитобазальтам, андезито-дацитам и дацитам Камчатки и Курильских островов. В то же время наиболее массовое развитие высококремнистых цеолитов, имеющих промышленное значение, приурочено к кислым лавово-пемзовым туфам. Развиваются цеолиты по плагиоклазу, цветным минералам, вулканическому стеклу, по цементу туфов и в свободных пространствах. Минеральный вид цеолита в трещинах и пустотах может не совпадать с цеолитом, развивающимся по породе, в силу различия состава поровых и трещинных растворов.

Цеолиты проявляются в широком диапазоне минеральных видов. К настоящему времени в недрах гидротермальных систем мира встречено 15 разновидностей цеолитов; большинство из них встречается на каждом месторождении. Среди них определены клиноптилолит, морденит, ломонтит, β -леонгардит, вайраakit, гейландит, сколечит, десмин, шабазит, томсонит, филлипсит, эпидесмин, мезолит, анальцит, натролит. Из цеолитов наиболее распространены морденит, клиноптилолит, ломонтит, анальцит; специфическим для высокотемпературных гидротермальных систем является вайраakit. Остальные цеолиты встречаются спорадически. В распределении цеолитов наблюдается зональность: клиноптилолит и морденит с глубиной сменяются на ломонтит, ломонтит — на вайраakit. Цеолиты ассоциируют с кварцем, кальцитом, монтмориллонитом, смешанно-слоистыми глинистыми минералами, хлоритом, слюдой, адуляром, альбитом, пренитом, эпидотом, сфеном, апатитом, сульфидами. Такая ассоциация минералов заставила нас отнести современный метасоматизм вулканитов в областях разгрузки гидротермальных систем к гидротермальной пропилитизации, а породы, обогащенные цеолитами, — к цеолитовой фации пропилитов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ ПОРОД НЕКОТОРЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Для представления о гидротермальных месторождениях цеолитов мы приведем характеристику наиболее изученной Паужетской гидротермальной системы. Для других случаев дается описание только гидротермальной цеолитизации.

Паужетская гидротермальная система, по данным В.И. Белоусова, В.М. Сугробова, Н.Г. Сугробовой [1976], приурочена к одной из крупнейших на Камчатке – Паужетской вулкано–тектонической структуре. В современную эпоху она представляет собой пологий аккумулятивно–тектонический свод, имеющий в плане изометрическую форму с диаметром около 70 км. В центральной части его сформировалась вулкано–тектоническая депрессия размером 25 × 25 км. Впадину заполняют туфогенно–осадочные породы: пепловые и пеплово–пемзовые туфы и агломераты андезито–дацито–риолитового состава позднего плиоцена–нижнего плейстоцена.

В тектоническом строении района выделяется более древний линейный план и более молодой, наложенный на древний, – сводово–кольцевой. Слабопроницаемые пепловые туфы и туффиты мощностью до 100 м представляют собой верхний относительный водоупор. Прогретые до 100°C породы интенсивно (на 60–90%) изменены с широким развитием клиноптилолита и морденита в ассоциации с монтмориллонитом. Содержание высококремнистых цеолитов зачастую превышает 50%. Под этими породами залегают псефитовые туфы кислого и среднего состава, чередующиеся с агломератовыми туфами общей мощностью 180–240 м; они образуют основной водонапорный комплекс перегретых хлоридных натриевых вод. Породы интенсивно изменены [Набоко и др., 1965] с массовым развитием ломонтита в ассоциации с адуляром и кварцем. Содержание ломонтита в отдельных участках достигает 50%. Эти породы подстилается слабопроницаемыми, гидротермально сцементированными кислыми туфами – “псевдогнеймбридами”, выступающими вторым относительным водоупором. Под ними залегают вулканические туффиты анавгайской серии, представляющие собой второй водоносный комплекс, но с хлоридно–сульфатными натриево–кальциевыми водами повышенной минерализации. Температура воды по всему разрезу варьирует от 100 до 190°C. Метасоматиты, в том числе обогащенные высококремнистыми цеолитами или ломонтитом, имеют пластовое горизонтальное залегание, фиксируя залегание туфов. Площадь распространения цеолитизированных туфов оценивается в десятки квадратных километров; мощность пластов, обогащенных высококремнистыми цеолитами, – до 100 м, ломонтитом – до 200 м.

Сходная литология, состав термальных вод, их температура и динамика растворов обнаруживаются на месторождении Горячий Пляж (о-в Кунашир). Верхний комплекс пород представлен туфами и лавами андезито–базальта; средний комплекс – пеплово–пемзовыми липарито–дацитовыми туфами и нижний комплекс – слоистыми туфами, туффитами и алевролитами андезитового состава. Породы залегают почти горизонтально. Циркуляция вод пластово–трещинная [Набоко, Главатских, 1970]. Гидротермальное измерение пород сходно с паужетским и выражено в низко– и среднетемпературной пропилитизации. Среди цеолитов в ассоциации с монтмориллонитом, смешаннослойными глинистыми минералами [Набоко, Берхин, 1970], адуляром, альбитом, кварцем, кальцитом, пренитом, эпидотом, лиритом определены морденит, клиноптилолит, анальцит, ломонтит, гейландит, сколецит, гомсонит, натролит. В цеолитизированных породах цеолиты ассоциируют с монтмориллонитом.

В долине Гейзеров на Камчатке бурения не производилось, однако в бортах р. Гейзерной обнажена мощная (до 500 м) толща цеолитизированных туфов дацитового, андезито–дацитового состава, представляющая промышленный интерес на высококремнистые цеолиты [Набоко, Главатских, 1978]. В современном рельефе благодаря крутому склону реки с поверхностью совмещены разнотипные породы и метасоматические минеральные ассоциации. В устье р. Гейзерной обнажены наиболее глубокие агломератовые туфы андезито–дацита, интенсивно пропилитизованные, с новообразованиями кварца, эпидота, пренита, хлорита, кальцита, клиноптилолита, монтмориллонита, сфена и пирита. Выше по р. Гейзерной они переходят в 100–метровую пачку алевросаммитовых туфов дацита; по пепловому материалу развиты монтмориллонит и клиноптилолит. Еще выше по реке, в районе основной группы гейзеров, обнажаются агломератовые туфы андезито–дацита, которые интенсивно замещены кварцем, адуляром и ломонтитом. К подошве и кровле агломератовых туфов приурочено развитие монтмориллонита и клиноптилолита.

Выше по бортам Долины Гейзеров залегают пеплово-пемзовые туфы мощностью до 200 м с массовым развитием в них клиноптилолита. Это наиболее продуктивная на высококремнистые цеолиты толща. Содержание высококремнистого цеолита достигает 80%. Самый верх Долины Гейзеров представлен пумицитами, в которых отмечается слабое проявление клиноптилолита и монтмориллонита. Высококремнистые цеолиты Долины Гейзеров богаты натрием. Самые высокие содержания натрия (Na_2O до 7,4%) обнаруживаются в мордените, развещающемся в свободных пространствах туфа, отражая состав хлоридных натриевых перегретых вод. Цеолит, замещающий породу, кальциево-натриевый и отражает состав исходного туфа дацита. Цеолитизированный туф с содержанием до 50% высококремнистого цеолита и такого же количества монтмориллонита почти не отличается химическим составом от свежего туфа. Развитие высококремнистого, богатого щелочами цеолита сопровождается кристаллизацией малокремнистого кальциево-магниевого монтмориллонита, поэтому почти сохраняется исходный состав пеплового туфа дацита.

На месторождении Вайракей (Новая Зеландия) разрез пород, состав термальных вод, их температура, гидротермальное изменение туфов очень сходны с Паужетским. Зона сернокислотного выщелачивания сменяется на глубине зонами аргиллизации, цеолитизации и фельдшпатизации. Цеолитизация развивается по кислым пеплово-пемзовым туфам в интервале 4–320 м. Основным цеолитом по пеплово-пемзовому стеклу и в порах туфа является клиноптилолит; на стенках трещин и пустот развивается вайраakit [Steiner, 1955].

В отличие от паужетско-вайракейского типа для других гидротермальных систем, относимых В.И. Белоусовым и В.М. Сугробовым к паратунскому типу, характерен сильнотрещиноватый коллектор, перекрытый локальным водоупором. Относительная изолированность трещин в практически непроницаемых породах, перекрытых локальным водоупором, неблагоприятна для формирования мощного потока вод. Площадь термального поля и участки с гидротермальной деятельностью имеют небольшие размеры (первые единицы квадратных метров). Такой тип геологической структуры, по В.Н. Белоусову и В.М. Сугробову [1976], свойствен гидротермальным системам, локализующимся в структурно-фациальных зонах, сложенных дислоцированными осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями мезозойского и палеоген-неогенового возраста.

Гидротермально-измененные породы на Большом-Банном и Паратунском месторождениях изучены Ю.П. Трухиным и В.В. Петровой [1976]. Согласно их данным, на Большом-Банном месторождении гидротермальное минералообразование в интервале от поверхности до 1200 м развивается по всем породам — лавам и туфам основного-кислого состава; характер изменения пропилитовый. Среди цеолитов определены ломонтит и томсонит в ассоциации с монтмориллонитом, гидрослюдай, кварцем, альбитом, адуляром, цоизитом, хлоритом, кальцитом, сульфидами, самородными медью и свинцом. Распределение гидротермальных минералов подчиняется зональности. Отмечаются следующие зоны: альбит-цеолитовая, альбитовая, альбит-гидрослюдистая, альбит-адуляровая, кварц-гидрослюдистая. Из цеолитов наиболее распространен ломонтит; он ассоциирует с кальцитом, хлоритом, эпидотом.

На Паратунском месторождении пропилитовому изменению также подвержен весь комплекс пород — лава и туфы основного и кислого состава. Среди цеолитов определены ломонтит, десмин, гейландит, клиноптилолит, шабазит, сколецит, вайраakit, эпидесмин, морденит и анальцит, ассоциирующие с монтмориллонитом, хлоритом, кальцитом, кварцем, альбитом, адуляром, пренитом, эпидотом и сульфидами. Авторы выделяют зоны: альбит-цеолитовую, альбит-эпидот-цеолитовую альбитовую, альбит-эпидотовую. Основная масса породы наиболее часто замещена агрегатом хлорита и ломонтита; трещины залечены ломонтитом, шабазитом, птилолитом, гейландитом в ассоциации с монтмориллонитом и кальцитом.

В Исландии [Kristmannsdottir, 1977] в геотермальных районах скважинами вскрыты три основных зоны гидротермального изменения базальтовых туфов и лав: 1) глинисто-цеолитовая ($T < 200^\circ\text{C}$); 2) смешаннослойных глинистых минералов и пренита ($T = 200\text{--}230^\circ\text{C}$); 3) хлорит-эпидотовая ($T > 230^\circ$).

Из цеолитов в верхней части первой зоны гидротермально-измененных пород преобладает шабазит в ассоциации с опалом, кальцитом и левинитом; во второй зоне распространяется мезолит и сколецит; в третьей, наиболее высокотемпературной зоне доминируют ломонтит и анальшим. С цеолитами ассоциируют глинистые минералы, среди которых определены смектиты (монтмориллониты), хлориты, смешаннослойные монтмориллонит-хлоритовые минералы и разбухающие хлориты. Химическое изменение пород Рейкьянеса (Исландия) выражается в основном в гидратации. При этом порода на 50-80% перекристаллизовывается в глинистые минералы, кальцит, кварц, цеолиты, пренит, эпидот.

СОСТАВ ЦЕОЛИТООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И ЦЕОЛИТОВ

Во всех гидротермальных системах, в недрах которых развивается цеолитизация, циркулирующие воды горячие, слабоминерализованные, хлоридные натриевые, а также более сложного состава, близнейтральные (табл. 1). Судя по тому, что цеолиты заполняют свободные пространства и развиваются по породе даже в том случае, когда она является водоупором, они возникают

Таблица 1

Состав цеолитообразующих растворов (в мг/л)

Параметры, компоненты	Паужетка				
	Трещинные			Поровые	
	Излив	С глубины 30 м	С глубины 160 м	Из зоны ломонита	Из зоны морденита
	1	2	3	4	5
T°, C	100	125	170	-	-
pH	8,2	6,6	6,17	9,1	7,3
NH_4^+	0,4	2,0	2,0	-	-
Na^+	932,2	821,6	800,0	1519	1419
K^+	31,3	70,0	80,0	65	105
Mg^{2+}	3,5	0,7	0,9	44	65
Ca^{2+}	52,2	44,3	49,9	1260	1674
Cl^-	1480,0	1340,0	1343,8	3568	2732
SO_4^{2-}	112,9	80,0	68,0	1984	3420
HCO_3^-	4,9	34,2	43,9	244	-
CO_3^{2-}	16,8	0,0	0,0	-	-
H_2SiO_3	279,5	244	253,5	518,8	1427
HBO_2	146,8	-	-	-	-
M, г/л	3,1	2,6	2,6	9,1	10,8
$[Ca+(Na+K)]:H_2SiO_3$	4	3,8	3,6	5,5	2,2
$(Na+K):Ca$	19	20	18	1,3	1

Примечание. 1-3, 7-11 - Г.А. Карпов [1976]; 4, 5 - С.И. Набоко [1968]; 6 - С.И. Набоко, С.Ф. Главатских [1978]; 2, 3, 8, 9, 11 - в

при осаждении из термальной воды и в результате реакций поровый раствор — породы. ✓

Сравнение состава свободных и поровых растворов впервые проведено на примере Паужетки [Набоко, 1968], в дальнейшем Больше-Банного, кальдеры Узон и других месторождений. Поровый раствор, отжатый из зоны развития ломонтита (с адуляром), в сравнении с трещинными водами более минерализованный (10 вместо 3 г/л), более щелочной (рН 8–10 вместо 6–7), усложненного состава — хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый вместо хлоридного натриевого; обогащен кремнеземом. ✓

Поровый раствор, отжатый из породы с развитием морденита и монтмориллонита, в сравнении с трещинными видами тоже более минерализованный, более сложного состава, но более кислый и содержит еще более высокие концентрации кремния, чем поровые растворы из зоны развития ломонтита. Как будет показано ниже, состав порового раствора благоприятнее для развития цеолита, чем трещинных вод. ✓

В табл. 2 приведены составы современных цеолитов Камчатки и Курильских островов. К настоящему времени мы располагаем 30 анализами ломон-

Долина Гейзеров	Больше-Банное			Паратунка	
Трещинные	Трещинные		Поровые	Трещинные	
Излив	Излив	С глубины 240 м	С глубины 265 м	Излив	С глубины 400 м
6	7	8	9	10	11
100,0	100	160	—	86	—
8,53	6,83	6,9 (25°)	6,7	8,9	7,3
1,0	0,1	16,2	—	0,3	5,4
560,0	287,1	198,4	234,7	244,0	239,1
51,0	22,4	13,1	84,5		20,0
0,2	0,5	—	—	0,6	14,6
22,2	20,6	80,2	603,9	108,4	121,6
844,9	100,7	107,1	671,1	58,9	67,9
127,3	459,2	344,9	1070,0	890,5	675,3
64,1	19,5	213,0	12,2	4,9	36,6
0,9	17,8	—	—	9,6	—
293,0	150,0	47,9	—	42,5	42,5
117,3	—	—	—	—	—
2,1	1,1	1,03	2,0	1,4	1,2
2,2	2,1	6,3	—	8,4	9,3
30	15	2,6	0,5	2	2,3

режиме эксперимента в геотермальных скважинах; 4, 5, 9 — поровые растворы, отжатые из керна. Прочерк в табл. 1 и 2 означает отсутствие данных.

Таблица 2

Состав гидротермальных цеолитов (в вес.%)

Компоненты	Ломонтит							
	Паужетка	Горячий Пляж	Больше-Банное			Паратунка		
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	52,55	48,46	52,12	51,36	51,91	51,56	51,80	54,22
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	20,89	20,01	21,66	21,52	21,42	20,15	20,28	21,15
Fe ₂ O ₃	-	0,81	0,16	0,25	0,25	0,32	0,20	-
FeO	-	-						
MnO	-	-	-	0,01	-	-	-	-
MgO	0,85	0,16	0,06	-	0,01	-	-	0,26
CaO	11,42	13,46	12,13	12,31	11,66	13,48	13,63	10,93
Na ₂ O	0,47	5,33	0,30	0,29	0,48	0,57	0,57	-
K ₂ O	0,15	0,70	0,28	0,31	0,31	0,12	0,06	-
H ₂ O ⁻	1,89	11,07	2,2	2,2	2,2	2,17	2,19	12,47
H ₂ O ⁺	12,85							
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0,03	0,01
Сумма	101,07	100,00	100,41	99,95	100,90	99,55	99,93	99,04
(Na ₂ O+K ₂ O)/CaO	0,06	0,5	0,05	0,5	0,07	0,6	0,05	-
(Na ₂ O+K ₂ O+CaO)/SiO ₂	0,23	0,4	0,24	0,25	0,24	0,27	0,28	0,18
Na ₂ O/K ₂ O	3,1	7,6	1	1	1,5	4,7	9,0	-

Примечание. 1 - С.И. Набоко, Л.М. Лебедев [1963]; 2, 9, 30 - С.И. Набоко, С.Ф. Главатских [1970]; 3-8, 13, 16-26 - Ю.П. Трухин, В.В. Петрова [1976]; 10, 14, 15, 26 - А. Стейнер [Steiner, 1978]; 27-29 - С.И. Набоко, С.Ф. Главатских [1978].

Таблица 2 (продолжение)

Компоненты	Ломонит		Вайракиг				Сколещит	
	Горячий Пляж	Вайракей	Паужетка	Паратунка	Вайракей	Япония	Паратунка	
	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	44,94	50,7	53,53	54,00	55,90	54,25	46,27	45,23
TiO ₂	0,15	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	11,46	21,2	25,09	18,80	23,0	23,43	23,35	25,30
Fe ₂ O ₃	1,53	0,2	0,79	0,28	-	0,02	0,15	0,90
FeO	-	-	-	-	-	0,63		
MgO	-	-	-	-	-	-	-	
MnO	0,26	-	0,54	-	-	0,07	-	-
CaO	6,27	12,8	11,56	13,72	11,7	12,31	14,78	12,40
Na ₂ O	2,17	0,25	1,03	1,37	1,06	0,57	0,84	-
K ₂ O	0,38	0,1	-	-	0,16	-	-	0,00
H ₂ O ⁻	-	12,5	7,52	0,37	8,35	7,85	0,40	-
H ₂ O ⁺	-	0,9		10,85	0,15	0,98	14,40	16,66
CO ₂	-	1,6	-	-	-	-	-	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,06	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	67,22	100,25	100,06	99,39	100,32	100,11	100,19	100,49
(Na ₂ O+K ₂ O)/CaO	0,4	0,26	0,1	0,1	-	-	0,06	0,14
(Na ₂ O+K ₂ O+CaO)/SiO ₂	0,2	0,26	0,24	0,3	0,26	0,23	0,33	0,27
Na ₂ O/K ₂ O	6,0	2,5	-	-	8	-	-	-

Таблица 2 (продолжение)

Компоненты	Гейландит				Шабазит	Десмин	
	Паратунка						
	17	18	19	20	21	22	23
SiO ₂	56,67	57,63	58,54	59,10	50,12	55,40	54,28
TiO ₂	-	-	-	-	-	0,14	-
Al ₂ O ₃	16,89	13,73	16,17	15,78	17,89	15,28	13,50
Fe ₂ O ₃	0,17	0,30					
FeO			0,23	-	0,05	0,20	0,20
MnO							
MgO	-	-	-	-	-	-	0,04
CaO	-	-	-	0,08	-	0,72	-
Na ₂ O	8,66	8,70	8,00	8,31	9,26	9,21	11,46
K ₂ O	1,60	2,95	0,20	1,20	2,30	0,95	0,67
H ₂ O ⁻	-	-	-	-	-	0,05	0,06
H ₂ O ⁺	4,12	3,10	3,27	0,15	6,18	1,88	3,06
CO ₂	12,48	12,80	14,00	12,60	13,95	16,44	12,83
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	3,30
	-	-	-	-	-	0,10	0,04
Сумма	100,59	99,21	100,41	97,22	100,03	100,37	99,44
(Na ₂ O+K ₂ O)/CaO	0,2	0,3	0,03	0,14	0,25	0,1	0,07
(Na ₂ O+K ₂ O+CaO)/SiO ₂	0,18	0,2	0,14	0,16	0,23	0,2	0,22
Na ₂ O/K ₂ O	-	-	-	-	-	19	11

Таблица 2 (окончание)

Компоненты	Десмин		Клиноптилолит			Морденит	
	Паратунка		Долина Гейзеров			Вайракей	Горячий Пляж
	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	56,40	56,96	61,58	65,08	64,56	67,3	75,83
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	16,52	16,34	12,58	11,77	11,89	11,3	10,0
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	0,33	0,2	-
FeO	-	-	-	-	-	-	-
MnO	-	-	-	-	0,05	-	-
MgO	0,37	2,22	0,50	0,02	0,19	-	0,12
CaO	7,86	8,22	5,57	3,99	5,38	11,7	3,16
Na ₂ O	-	-	6,35	7,40	2,70	1,06	3,28
K ₂ O	-	-	1,06	0,92	0,43	0,16	0,46
H ₂ O ⁻	-	-	-	5,60	4,90	8,35	-
H ₂ O ⁺	17,50	16,03	13,0	5,01	8,96	0,15	-
CO ₂	-	-	-	-	0,35	-	-
SO ₃	-	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,012	0,018	0,04	0,04	0,06	-	-
Сумма	98,66	99,79	100,68	99,83	99,80	100,22	92,85
(Na ₂ O+K ₂ O)/CaO	-	-	1,3	2,1	0,6	-	1,1
(Na ₂ O+K ₂ O+CaO)/SiO ₂	0,14	0,14	0,2	0,2	0,13	0,2	0,1
Na ₂ O/K ₂ O	-	-	6	8	7	8	7

тита, вайракита, сколецита, гейландита, шабазита, десмина, клиноптилолита и морденита. Химический состав цеолитов варьирует в широких пределах (в вес.%): SiO_2 — 44,9–75,8; Al_2O_3 — 10–25,3; CaO — 3,16–13,7; Na_2O — 0–7,4; K_2O — 0–1,0; $\text{H}_2\text{O}_{-110}$ — 0,4–4,12; $\text{H}_2\text{O}_{+110}$ — 5–14,4. То есть среди цеолитов встречаются высококремнистые, высокоглиноземистые, высококальциевые и высоконатриевые цеолиты с широкими вариациями воды.

УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ЦЕОЛИТИЗАЦИИ

Цеолитизация как характерное гидротермальное изменение вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород возникает на пути гидротермального потока в виде фации новейшей гидротермальной пропилитовой формации. Одной из особенностей последней является наличие вертикальной и горизонтальной зональности — закономерного сочетания в пространстве фаций кислотного выщелачивания, аргиллизации, цеолитизации, щелочного метасоматоза, низко- и среднетемпературной пропилитизации. Гидротермальная метасоматическая формация представляется региональной из разобленных зонально построенных тел, локализованных вдоль разломов. Отдельные тела метасоматитов имеют диаметр в десятки километров и распространяются на значительные глубины в область генерации гидротерм. Форма метасоматических тел сложная и контролируется разломными зонами и литологией. Секущие (по зонам разломов) тела метасоматитов сочетаются в пространстве с пластовыми телами метасоматов, фиксирующих в разрезах месторождений хорошо проницаемые водоносные горизонты пород (туфов).

Цеолиты характерны для всех минеральных ассоциаций гидротермально-измененных пород на глубинах первого километра. Однако максимальное количество цеолитов — цеолитовая фация — возникает в субповерхностных условиях, где относительно высокие температуры (100–200°C) сочетаются с относительно низким давлением (первые сотни метров глубины). Одновременное развитие различных минеральных видов цеолитов в метасоматической колонке с широкими вариациями их химического состава подтверждает представление [Петров, 1967] о чувствительности цеолитообразования к небольшим изменениям физико-химических параметров растворов. Состав, температура и реакция растворов гидротермальных систем благоприятны для кристаллизации цеолитов ($T = 100\text{--}200^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6\text{--}8$; минерализация 1–4 г/л).

Влияние состава растворов. Вариации состава растворов влияют на химический тип цеолитов. Паужетско-вайракейский хлоридный натриевый тип растворов характеризуется низким отношением $(\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})/\text{H}_2\text{SiO}_3 = (4\text{--}5)/1$ в сравнении с паратунским типом растворов, где $(\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})/\text{H}_2\text{SiO}_3 = (6\text{--}9)/1$. Поэтому для паужетско-вайракейского типа гидротермальных систем характерно развитие высококремнистых цеолитов — клиноптилолита и морденита и не только по кислым породам, но и по основным. Закономерно, что самое низкое отношение $(\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})/\text{H}_2\text{SiO}_3 = 2:1$ свойственно поровым растворам, отжатым из зоны (керна) развития морденита-клиноптилолита с монтмориллонитом. Одновременно в поровых растворах, отжатых из зоны развития ломонтита с адуляром, отношение $(\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})/\text{H}_2\text{SiO}_3 = 5,5/1$, т.е. оно выше, чем в трещинных водах и тем более чем в поровых растворах, отжатых из зоны развития высококремнистых цеолитов.

В растворах паужетско-вайракейского типа отношение $(\text{Na} + \text{K})/\text{Ca} = 20\text{--}30$ высокое, и это отражается на составе цеолитов. Во всех минеральных видах цеолитов этого типа месторождений в достаточных количествах содержится натрий.

Влияние среды. Увеличение щелочности среды сдвигает реакцию раствор-порода в направлении кристаллизации обедненного кремнеземом цеолита. Так, на Паужетке, Горячем Пляже, в Долине Гейзеров в зоне дегазации и ошелачивания растворов развивается ломонтит. В повышенных температурных условиях среды образуются наиболее дегидратированные цеолиты. Температура дегидратации выше в кальциевых разновидностях цеолитов, поэтому ломонтит, вайра-

кит на месторождениях Паужетском, Вайракей и других фиксируются в наиболее прогретых участках пород.

Влияние характера пород. Высококремнистые цеолиты развиваются наиболее интенсивно по кислым пеплово-пемзовым туфам. Этому способствует высокое содержание в них кремнезема, наличие легко цеолитизирующегося стекла и пониженная проницаемость. В этом случае при достаточном прогреве поровых растворов привнос-вынос компонентов невысокий и состав исходной породы в общем сохраняется. Высококремнистые цеолиты развиваются и по основным породам совместно с монтмориллонитом. Выделяющийся при монтмориллонитизации избыточный кремнезем в отличие от кварца легко вступает в реакции для образования высококремнистого цеолита.

Ломонтит и другие кальциевые и кальциево-натриевые цеолиты развиваются предпочтительно по хорошо проницаемым туфам андезито-базальта.

Физико-химические условия цеолитообразования были уточнены экспериментами в геотермальных скважинах [Карпов, 1976]. Эксперименты проводились на Паужетском, Больше-Банном и Паратунском месторождениях. Экспериментальные эталоны пород и минералов выдерживались в продолжение нескольких месяцев в геотермальных скважинах на различных глубинах и соответственно в различных режимах.

Из новообразованных цеолитов в экспериментальных образцах обнаружены новообразования ломонтита, вайракита, анальцита, шабазита, морденита, натролита, томсонита. В этих же условиях образовывались и кварц, халцедон, α -кристобалит, кальцит, арагонит, альбит, адуляр, монтмориллонит, вермикулит, гидрослюда, гематит, гидрогетит, брукит. Цеолиты предпочтительно ассоциировались с монтмориллонитом.

В табл. 3 приведены некоторые физико-химические параметры цеолитообразования. Как видно, цеолиты возникают на всех трех месторождениях с различным составом трещинных вод и их минерализаций в интервале экспериментальных глубин 160–400 м при температуре 86–190°C, давлении 17,7–41,15 атм; pH раствора 6,0–7,2; $M = 42\text{--}255$ мг/л. Высококремнистый цеолит (морденит) образовывался преимущественно на образцах кислых пород, ломонтит — преимущественно на основных породах. Приведенные данные хорошо согласуются с экспериментами по синтезу цеолитов [Сендеров, Хитаров, 1970].

Итак, цеолиты образуются в результате взаимодействия поровых растворов, находящихся под влиянием трещинных вод, с диспергированным веществом породы. С глубиной и, соответственно, с повышением температуры и давления наблюдается смена более гидратированных и более кремнистых цеолитов менее гидратированными и менее кремнистыми, т.е. на высоких горизонтах термоявлений развиваются предпочтительно клиноптилолит и морденит, сменяющиеся на глубине (в зоне более высоких температур и давлений) ломонтитом и вайраком.

Распределение цеолитов в недрах гидротермальных систем имеет некоторое сходство с распределением цеолитов в условиях регионального метаморфизма. Однако при гидротермальном процессе в связи с приближением высокотемпературных геозотерм к поверхности зоны клиноптилолита и ломонтита, сохраняя пространственную последовательность, приближены к поверхности и сближены между собой. Вместо равномерного распределения цеолитов в случае региональной пропилитизации в условиях открытых гидротермальных систем цеолитизация неравномерная, с широким спектром минеральных видов цеолитов.

Гидротермальная цеолитизация площадная и в благоприятных гидрогеологических, гидрохимических и литологических условиях может привести к промышленным месторождениям цеолитов.

Наиболее перспективным на промышленные цеолиты является паужетско-вайракейский тип гидротермальных систем. Это определяется благоприятной структурой месторождения, литологией и термодинамикой растворов. Как было сказано выше, такие гидротермальные системы приурочены к молодым структурно-фациальным зонам вулканических областей, в разрезах которых развиты

Таблица 3

Параметры цеолитообразования по экспериментам в геотермальных скважинах

Цеолит	Гидротермальная система	Эталон породы в эксперименте	Глубина, м	Давление, атм	Состав раствора, мг·экв. %
Ломонтит	Паужетка	Дацит	160	17,7	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}88 \text{ Ca}30}$
	Средняя Паратунка	Пемза	400	41,15	$\frac{\text{SO}_485 \text{ Cl}11 \text{ HCO}_34}{\text{Na}61 \text{ Ca}30}$
Анальцит	Паужетка	Обсидиан	320	33,35	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}88 \text{ Ca}30}$
	"	"	160	17,7	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}61 \text{ Ca}30}$
	Больше-Банная	Базальт	240	23,9	$\frac{\text{SO}_451 \text{ CO}_325 \text{ Cl}22}{\text{Na}65 \text{ Ca}17}$
Вайрацит	Паужетка	Анальцит	160	17,7	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}88 \text{ Ca}6}$
	"	"	320	33,35	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}61 \text{ Ca}30}$
	Больше-Банная	Пемза, липарит	240	23,9	$\frac{\text{SO}_451 \text{ CO}_325 \text{ Cl}22}{\text{Na}65 \text{ Ca}17}$
Морденит	Паужетка	Кислые	320	33,35	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}88 \text{ Ca}6}$
	Больше-Банная	"	240	23,9	$\frac{\text{SO}_451 \text{ CO}_325 \text{ Cl}22}{\text{Na}65 \text{ Ca}17}$
	Средняя Паратунка	"	400	41,5	$\frac{\text{SO}_485 \text{ Cl}11 \text{ HCO}_34}{\text{Na}61 \text{ Ca}30}$
Шабазит	Паужетка	Базальт	160	17,35	$\frac{\text{Cl}94 \text{ SO}_43}{\text{Na}88 \text{ Ca}6}$
Натролит	Средняя Паратунка	Пемза, базальт	400	41,85	$\frac{\text{SO}_485 \text{ Cl}11 \text{ HCO}_34}{\text{Na}61 \text{ Ca}30}$
Томсонит	Больше-Банная	Базальт	240	23,9	$\frac{\text{SO}_451 \text{ CO}_325 \text{ Cl}22}{\text{Na}65 \text{ Ca}17}$
	Средняя Паратунка	"	400	41,15	$\frac{\text{SO}_485 \text{ Cl}11 \text{ HCO}_34}{\text{Na}61 \text{ Ca}30}$

Примечание. Данные для составления таблицы заимствованы из работы Г.А. Карпова [1976].

T°, C	pH	H_2SiO_3 , мг/л	CO_2 , мг/л	H_2S , мг/л	M, г/л
190	6,0	255	29	3,5	2,7
86	7,2	42	Нет	Нет	1,2
175	6,2	255	29	3,5	2,7
190	6,0	255	29	3,5	2,7
160	6,9	50	25	Нет	1,0
190	6,0	255	29	3,5	2,7
175	6,2	255	29	35	2,7
160	6,9	50	25	Нет	1,0
190	6,0	255	29	3,5	2,7
160	6,9	50	25	Нет	1,0
86	7,2	42	Нет	"	1,2
170	6,17	255	29	3,5	2,7
86	7,2	42	Нет	Нет	1,2
160	6,9	50	25	"	1,0
86	7,2	42	Нет	"	1,0

хорошо проницаемые вулканогенно-осадочные образования с преобладанием кислых пеплово-пемзовых туфов, отражающих особенности плиоцен-четвертичного вулканизма. Субгоризонтальное пластовое залегание туфов и сочетание в разрезе водоносных и водоупорных толщ пород способствуют формированию пластовых залежей цеолитов.

ВЫВОДЫ

Гидротермальные цеолиты и цеолитизированные породы составляют закономерную фацию низко- и среднетемпературной гидротермальной пропилитизации, возникающей в недрах открытых гидротермальных систем областей тектономагматической активности.

Особенностью такой гидротермальной метасоматической формации является: 1) вертикальная и горизонтальная метасоматическая зональность, 2) сближенность в пространстве фаций кислотного выщелачивания, аргиллизитовой, цеолитовой, щелочных метасоматитов и собственно низко- и среднетемпературных пропилитов, 3) широкий спектр гидротермальных минералов, включая рудные, 4) сближенность по вертикали низко- и высокотемпературных минералов, 5) приближенность к поверхности высокотемпературных минералов, таких как эпидот, пренит, альбит, актинолит, 6) широкая гамма цеолитов, развивающихся до глубин свыше 1,5 км, 7) приближенность массового развития цеолитов к поверхности, 8) неравномерная гидротермальная переработка пород, в том числе цеолитизация; к промышленным цеолитам относятся высококремнистые – морденит, клиноптилолит, а также ломонтит; 9) продуктивной толщей на высококремнистые цеолиты являются кислые пепловые туфы, залегающие субгоризонтально, на ломонтит – агломератовые и псефитовые туфы андезито-базальтового состава.

Литература

- Аверьев В.В. Гидротермальный процесс в вулканических областях и его связь с магматической деятельностью. – В кн.: Современный вулканизм. М.: Наука, 1966.
- Белоусов В.И., Сугробов В.М. Геологическая и гидрогеологическая обстановка геотермальных районов и гидротермальных систем Камчатки. – В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976.
- Белоусов В.И., Сугробов В.М., Сугрובה Н.Г. Геологическое строение и гидрогеологические особенности Паужетской гидротермальной системы. – В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток, 1976.
- Карпов Г.А. Экспериментальные исследования минералообразования в геотермальных скважинах. М.: Наука, 1976.
- Лебедев Л.М. Метафлюиды в эндогенных месторождениях. М.: Наука, 1975.
- Лебедев Л.М. Вайрацит и его парагенезис в пропилитовой зоне Паужетских гидротерм на Камчатке. – В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1977.
- Набоко С.И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1968.
- Набоко С.И., Берхин С.И. Состав и структура современных гидротермальных зеленых минералов месторождения Горячий Пляж (о-в Кунашир). – В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. Гидротермальные минералы Горячего Пляжа (о-в Кунашир). – В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970.
- Набоко С.И., Главатских С.Ф. Высококремнистые цеолиты Долины Гейзеров на Камчатке. – Бюл. вулканол. станций, 1978, № 55.
- Набоко С.И., Карпов Г.А., Розникова А.П. Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование. – В кн.: Паужетские горячие воды. М.: Наука, 1965.
- Набоко С.И., Лебедев Л.М. Современное гидротермальное образование ломонтита на Паужетке. – Труды Ин-та вулканол. СО АН СССР, 1963, № 12.
- Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. М.: Наука, 1967.
- Петрова В.В. Цеолиты Паратунского месторождения. – В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970.

- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.
- Трухин Ю.П., Петрова В.В. Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976.
- Kristmannsdottir H. Types of clay minerals in hydrothermally altered basaltic rocks, Reykjavik: Sökkull, 1976, vol. 26.
- Steiner A. Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral. — *Miner. Mag.*, 1955, vol. 30, N 230.

УДК 549.67:552.5:552.313

А.С. МИХАЙЛОВ

ЦЕОЛИТЫ СТРАТИФИЦИРОВАННЫХ ОСАДОЧНЫХ И ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Природные цеолиты, представленные более чем 20 минеральными видами и разновидностями, полигенны. Они могут формироваться за счет различных геологических процессов в довольно широких интервалах физико-химических и геологических условий.

По генетическому признаку можно выделить следующие классы цеолитов: выветривания, диагенетические, метаморфические, гидротермальные и позднематические. В стратифицированных, осадочных и вулканогенно-осадочных отложениях наиболее широко распространены диагенетические цеолиты, нередко встречаются наложенные гидротермальные и метаморфические, а в отдельных случаях — коры выветривания, которые имеют лишь минералогический интерес и ниже не рассматриваются. Классификация цеолитов стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений по крупным категориям — классам и подклассам — приведена в таблице.

Диагенетические цеолиты, образующиеся в процессах диагенеза, достаточно четко подразделяются на два подкласса — раннедиагенетические и позднедиагенетические.

Среди раннедиагенетических цеолитов, в свою очередь, можно выделить два типа: а) раннедиагенетические цеолиты щелочных содовых озер, с одной стороны, и б) цеолиты неоген-четвертичных глубоководных океанических осадков — с другой.

Раннедиагенетические цеолиты щелочных содовых озер, образующиеся за счет преобразования вулканического стекла туфов кислого состава, широко распространены на западе США и в Восточной Африке. Они хорошо изучены и описаны в литературе [Hay, 1966; Sheppard, 1971]. Для цеолитов этого типа характерны высокие скорости их образования (тысячи — десятки тысяч лет), обусловленные высокой щелочностью поровых растворов; четкая зональность аутигенных силикатов, зависящая от солёности и щелочности: зона свежего стекла, цеолитовая зона, калиево-полевошпатовая зона, разнообразие цеолитов: клиноптилолит, морденит, эрионит, филлипсит, шабазит, анальцим; образование крупных скоплений цеолитов.

Раннедиагенетические цеолиты неоген-четвертичных океанических и морских осадков представлены филлипситом, редко анальцимом. Филлипсит образуется при гидратации (палагонитизации) вулканического стекла основного состава в глубоководных океанических красных глинах, реже — в осадках другого состава, а анальцим — за счет гидратации и перекристаллизации среднего по составу вулканического стекла повышенной щелочности (Неаполитанский залив). В глубоководных зонах, ниже критической глубины карбонатной седиментации, характеризующихся скоростью осадконакопления примерно 10 мм в 1000 лет, в красных глубоководных глинах содержание филлипсита может

Цеолиты стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений

Класс	Подкласс, группа	Условия образования	Характерные цеолиты и минеральные ассоциации	Форма выделения и условия залегания	Примеры
	Раннедиагнетические	Преобразование вулканического стекла, в меньшей мере других компонентов осадка, при взаимодействии со щелочными поровыми водами. Время формирования — от нескольких тысяч до нескольких десятков тысяч лет. Стратиграфическая приуроченность — неоген-четвертичные	Клиноптилолит, филлипсит, эрионит, шабазит, морденит, анальцит. Цеолиты — вулканическое стекло-опал (кристобалит) — монтмориллонит	Микрокристаллические агрегаты. Пластовые и пластово-образные залежи с равномерным распределением и устойчивым составом цеолитов	Солончак, Тилс-оз, Серпа, Теккопа, формация Грин-Ривер (США); неоген-четвертичные филлипситовые океанические и морские осадки
Диагнетические	Позднедиагнетические	Преобразование вулканического стекла; реакции аморфного кремнезема с другими компонентами. Время формирования — миллионы-десятки миллионов лет. Стратиграфическая приуроченность основной массы — верхний мел и палеоген	Клиноптилолит, морденит, анальцит, реже филлипсит. Цеолиты — опал (кристобалит) монтмориллонит. Могут присутствовать остатки вулканического стекла	То же	Закарпатье (Сокриница), Закарпатье (Айдагское, Дзевги и др.); бассейн Канто, площади Нингата, Агита (Япония)
Катагенетические	Не подразделяются	Замещение вулканического стекла хальдеевых плагиоклазов и темноцветных минералов, а также глинистого вещества цемента в условиях близких к условиям метаморфической фазии зеленых сланцев; заполнение порового пространства песчаников. Стратиграфическая приуроченность — палеозой и мезозой	Ломонтит, иногда гейландит, десмин, анальцит и некоторые другие, в основном низкокремнистые цеолиты. Ломонтит-хлорит-кварц	Мелкокристаллические агрегаты. Пластово-образные залежи большой протяженности с равномерным распределением цеолитов по простиранию и изменчивым по разрезу	Бассейны рек Лены, Индигирки; Минусинский и Тувинский межгорные прогибы
Метаморфические (протометаморфические)	Не подразделяются	Образуются в процессе метаморфизма за счет пород различного состава вокруг интрузий гранитов, диоритов. Цеолитовые зоны следуют за метаморфическими: амфиболитовой, актинолитовой, пумпеллитит-прениитовой	Вайрацит, ломонтит. Ломонтит-хлорит-кварц	От мелко- до крупнокристаллических агрегатов. Неправильной формы выделения. Зональное распределение вокруг интрузий	Область Танзава (Япония)

Класс	Подкласс, группа	Условия образования	Характерные цеолиты и минеральные ассоциации	Форма выделения и условия залегания	Примеры
	Низкотемпературные гидротермально-метасоматические (закрытых систем)	Преобразование вулканического стекла, главным образом кислого состава под воздействием пропитывающих низкотемпературных гидротермальных растворов в условиях очень слабой их циркуляции. Близки к позднедиагенетическим цеолитам	Клиноптилолит, морденит, гейландит, анальцим. Цеолиты-вулканическое стекло-монтмориллонит	Микрокристаллические агрегаты. По условиям залегания близки к диагенетическим цеолитам. В ореолах околорудного изменения зональное распределение	Горячий Пляж (о-в Кунашир), Курильские острова, район Оodate (Япония)
Гидротермальные	Гидротермальные (открытых систем)	За счет воздействия гидротермальных растворов на породы различного состава в зонах активной их циркуляции	В основном низкокремнистые цеолиты: ломонтит, десмин, анальцим, а также гейландит, реже морденит и др. Цеолиты-кварц-альбит (адуляр)	Ясно- и крупнокристаллические выделения. Неправильной формы тела с неравномерным распределением и неустойчивым составом цеолитов	Паратунское, Больше-Банное (Камчатка)

составлять до 50–70%. Филиппсит в океанических осадках ассоциирует с паллагонитом. Вниз по разрезу в олигоценовых и более древних осадках содержание филлипсита обычно резко уменьшается и вместо него появляется позднедиагенетический клиноптилолит.

В группе позднедиагенетических цеолитов также обособляются два типа.

а) Позднедиагенетические цеолиты, формирующиеся в морских, преимущественно платформенных осадках, обогащенных высокорекреационным аморфным кремнеземом биогенного происхождения, при отсутствии либо при наличии небольшого количества вулканического стекла. Цеолиты этого типа представлены исключительно клиноптилолитом, развивающимся в различных по составу осадках: терригенных – от песчаных до глинистых, карбонатных, кремнистых, кремнисто-карбонатных, в фосфоритах в количестве от долей процента до 10–20%, редко больше. Цеолитосодержащие осадки по возрасту укладываются (за исключением единичных случаев) в основном в интервал от палеогена до нижнего мела. Клиноптилолит формировался преимущественно за счет биогенного аморфного кремнезема и других высокорекреационных компонентов осадка. Позднедиагенетический клиноптилолит этого типа часто встречается в верхнемеловых и палеогеновых, иногда юрских осадочных породах центральных, южных, восточных и западных районов Европейской части СССР, восточного склона Урала [Михайлов, Кринари, 1970], распространяясь далеко на запад через Польшу, ГДР на территорию Франции и Англии. К этому же типу относятся клиноптилолитсодержащие меловые и палеогеновые осадки современных океанических и морских бассейнов.

б) Позднедиагенетические цеолиты второго типа образуются в осадках геосинклинальных областей морских и озерных бассейнов, не отличавшихся повышенной соленостью и щелочностью, за счет преобразования тонкодробленного вулканического стекла туфов кислого состава. В таких условиях реакции пре-

образования вулканического стекла в цеолиты протекают во много раз медленнее, чем в водоемах высокой щелочности и солености, в которых при наличии аналогичного исходного материала формируются раннедиагенетические цеолиты.

Цеолиты рассматриваемого типа имеют региональное распространение в областях молодого вулканизма эксплозивного характера с наличием пирокластического кислого состава, например, цеолитизированные породы Закарпатья (месторождения Сокирница, Водица и др.), Закавказья (Айдагское, Ахалцихское, Ноемберянское, Дзегви и др.), Средней Азии (Бадхызское), Камчатки (Гейзерное), Сахалина (Корсаковское, Лютюгское и др.), цеолиты миоценовых вулканогенно-осадочных отложений Японии [Utada, 1970]. Нередко встречаются цеолиты этого типа и в Северной Америке, в том числе в областях распространения раннедиагенетических цеолитов на западе США, в частности, в формации Эсмеральда (штат Невада), в свите Крид (штат Колорадо), в миоценовой формации Барстоу (Калифорния) и т.д. В формации Барстоу и некоторых других в США позднедиагенетические цеолиты характеризуются переходными чертами к раннедиагенетическим цеолитам щелочных содовых озер [Sheppard; Gude, 1969].

Позднедиагенетические цеолиты, образовавшиеся в водоемах нормальной солености и щелочности за счет преобразования вулканического стекла, представлены чаще всего клиноптилолитом, иногда морденитом (Кемерлинское месторождение в Закавказье [Михайлов, 1975а]). В ряде случаев к ним присоединяется анальцит, а в Ахалцихском районе Закавказья и филлипсит [Михайлов, 1975б]. В осадках переходного характера к раннедиагенетическим цеолитам щелочных содовых озер в заметном количестве могут добавляться эрионит и шабазит.

В условиях быстрого накопления и погружения осадков, как, например, миоценовых "зеленых туфов" в Японии, рассредоточенные по разрезу в несколько километров пирокластические породы обнаруживают характерную зональность аутигенных алюмосиликатов, отражающую последовательное преобразование вулканического стекла и некоторых алюмосиликатов по мере увеличения глубины погружения и продолжительности постседиментационных изменений. Эта зональность, обусловленная, по выражению японских исследователей, "глубинным диагенезом", сверху вниз следующая [Utada, 1971]: 1) зона свежего стекла с ассоциацией вулканическое стекло, опал, монтмориллонит; 2) клиноптилолит-морденитовая зона - клиноптилолит, морденит, опал, монтмориллонит, селадонит; 3) анальцит-гейландитовая зона - анальцит, гейландит, адуляр (альбит), опал, кварц, монтмориллонит, хлорит; 4) ломонитовая зона - ломонит, адуляр, альбит, монтмориллонит, хлорит, серицит, кварц; 5) альбитовая зона - альбит, адуляр, кварц, хлорит, серицит, кальцит, иногда появляется эпидот. В некоторых разрезах между зонами 1 и 2 существует переходная зона. Очевидно, что новообразованные алюмосиликаты в зоне 1 отвечают раннему диагенезу, а в зоне 2 и частично в зоне 3 - позднему диагенезу. Алюмосиликаты, образовавшиеся в более глубоких зонах - 4 и частично 3, относятся к следующей за диагенезом стадией - катагенезу.

Позднедиагенетические цеолиты рассматриваемого типа слагают крупные пластовые и пластообразные залежи с равномерным и высоким (60-90%) содержанием цеолитов и наряду с раннедиагенетическими цеолитами щелочных содовых озер имеют наибольшее практическое значение.

К классу катагенетических цеолитов относятся цеолиты в мощных геосинклинальных или переходных к ним по тектоническому режиму толщах, представленных терригенными и терригенно-вулканогенными, обычно бескарбонатными породами морского, прибрежного, озерного генезиса, испытавшими погружение на глубину в несколько километров. Из цеолитов рассматриваемого типа наиболее распространен ломонит; иногда к нему присоединяются гейландит и десмин, иногда анальцит. Ломонит в ассоциации с альбитом, хлоритом и кварцем развивается по глинистому материалу в цементе песчаников, гравелистов, конгломератов, а также замещает зерна плагиоклазов и темноцветных минералов. Ломонитсодержащие катагенетические породы, так называемые

ломонтитовые песчаники [Михайлов, Кринари, 1970], залегают обычно в виде мощных пачек, распространяющихся на большие территории. Они обнаружены в нижнемеловых и юрских отложениях сангарской серии и в ее аналогах в бассейне р. Лены, в верхнеюрских – в бассейне р. Индигирки, девонских – Минусинского и Тувинского прогибов, а также в палеозойских и мезозойских толщах ряда районов Америки, Африки и т.д. Содержание цеолитов в описываемых породах обычно от 1 до 15%, изредка поднимается до 20–25%. Практического значения катагенетические цеолиты в настоящее время не имеют.

Ломонтитсодержащие породы, распространенные регионально и характеризующиеся ассоциацией кальциевый цеолит–хлорит–кварц, выделяются в особую цеолитовую фацию регионального метаморфизма [Fyfe et al., 1958], которая по условиям формирования является промежуточной между диагенезом и метаморфизмом фации зеленых сланцев. Принимая эту точку зрения, следует отнести рассматриваемые цеолиты к метаморфическим или протометаморфическим.

К классу метаморфических (протометаморфических) цеолитов условно отнесены цеолиты, образующиеся за счет термального воздействия интрузий. В неогеновых вулканогенно-осадочных породах Японии вокруг гранитных и диоритовых интрузий проявляется концентрическая зональность новообразований – алюмосиликатов [Utada, 1971]. В обобщенном виде эта зональность выражается следующим образом (начиная от интрузии): 1) амфиболитовая зона (иногда отсутствует); 2) альбит–кварц–хлорит–серпичит–эпидотовая (иногда, например в области Танзава, вместо нее развивается актинолитовая, зеленосланцевая зона); 3) пумпеллиит–пренитовая или пренитовая (отсутствует у небольших диоритовых массивов); 4) вайраkitовая (часто отсутствует); 5) альбит–кварц–хлорит–серпичитовая; 6) ломонтитовая; 7) клиноптилолит–морденитовая (или гейландит–стильбитовая), в которой цеолиты находятся в ассоциации с монтмориллонитом, опаловым кремнеземом и селадонитом. В рассматриваемых случаях типично метаморфические зоны сменяются цеолитовыми вайраkitовой и ломонтитовой, а последние, в свою очередь, клиноптилолит–морденитовой, характерной для диагенеза. Это зона граничит с неизмененными породами. Таким образом, к метаморфическим цеолитам можно отнести вайраkit и ломонтит, но только принимая представления В. Файфа, Ф. Тернера, Дж. Ферхугена [Fyfe et al., 1958] и других исследователей, развивавших впоследствии их точку зрения.

Что касается клиноптилолит–морденитовой зоны, то ее ни по давлению и температуре – главным факторам метаморфизма, ни по минеральному парагенезу новообразований – минералов к метаморфическим отнести нельзя. Клиноптилолит и морденит следует считать диагенетическими минералами, образование которых в рассматриваемых случаях было ускорено небольшим повышением температуры в краевых частях термальных ореолов, обусловленных внедрившимися интрузиями.

Гидротермальные цеолиты – весьма разнообразные по типам и пестрые по наборам минеральных видов – подразделяются на две группы (см. таблицу): низкотемпературные гидротермально–метасоматические и гидротермальные (открытых систем). Низкотемпературные гидротермально–метасоматические цеолиты образуются за счет близкого к изохимическому преобразованию вулканического стекла туфов и других компонентов осадочных и вулканогенно-осадочных пород без резкого изменения первоначального химического состава последних. Это преобразование осуществляется в закрытых или почти закрытых системах в условиях пропитки пород гидротермальными растворами или их очень слабой циркуляции. Для этих цеолитов характерна сильная зависимость от состава первичных пород.

Среди низкотемпературных гидротермально–метасоматических цеолитов можно выделить следующие типы.

а) Связанные с околорудными изменениями вокруг полиметаллических месторождений типа "Куруко". При этом развивается следующая зональность от центра к периферии [Utada, 1971]: 1) зона глинистых минералов, состоящая

из трех подзон – внутренней, каолиновой, хлорит–серицитовой и внешней, монт–мориллонитовой; 2) альбит–кварц–хлорит–серицитовая, присутствующая не всегда; 3) анальцимовая или анальцим–кальцитовая; 4) клиноптилолит–морденитовая. Такая зональность развивается в риолитовых лавах и туфах вокруг месторождений типа “Куроко”, в области Одате и других местах Японии. Клиноптилолит и морденит развиваются только по вулканическому стеклу туфов в основном кислого состава.

б) Связанные с околовулканическими изменениями вокруг гидротермально–метасоматических железорудных месторождений. Цеолиты этого типа обнаружены в последние годы в Восточной Сибири и еще недостаточно хорошо изучены. Вокруг железорудных месторождений также прослеживается зональность минералов–новообразований, причем в самой внешней зоне при переходе к неизмененным породам при наличии благоприятных по составу (кислых) первичных пород развиваются почти мономинеральные клиноптилолитовые и морденитовые породы.

в) Гидротермально–метасоматические цеолиты в геотермальных областях. Они образуются в условиях пропитки охлажденными гидротермальными растворами пласто– и линзообразных тел, сложенных вулканическими туфами кислого, реже среднего и основного состава. Повышение температуры, происходящее при этом, ускоряет диагенетическое преобразование вулканического стекла туфов в цеолиты, представленные микрокристаллическими агрегатами клиноптилолита, морденита, иногда гейландита. Образующиеся в результате этого цеолитовые породы по составу, форме выделения цеолитов, по форме и масштабам тел цеолитовых пород аналогичны позднедиагенетическим цеолитам, сформировавшимся в условиях нормальной солености за счет преобразования вулканического стекла туфов. Цеолиты рассматриваемого типа известны на Горячем Пляже (о-в Кунашир), в геотермальном поле Вайракей (Новая Зеландия) и в других местах.

Гидротермальные цеолиты (открытых систем) образуются при воздействии щелочных гидротермальных растворов (в условиях их интенсивной циркуляции) на породы различного состава; при этом состав исходных пород или совсем не влияет или слабо влияет на минералогию цеолитов. Для цеолитов этой подгруппы характерно большое разнообразие типов и минеральных видов цеолитов, представленных преимущественно низкокремнистыми видами, сложное и невыдержанное распределение их в породах, наложение одних минеральных ассоциаций на другие. Среди них выделяется много типов. В качестве примеров можно привести следующие.

а) Гидротермальные цеолиты геотермальных областей (Паратунское, Большое–Банное месторождения парагидротерм на Камчатке и т.д.). Цеолиты: ломонтит, десмин, сколецит, вайрацит, гейландит, шабазит и др.

б) Поствулканические – заполнения пустот, неправильные выделения в лавах и туфах разнообразных по составу цеолитов.

в) Собственно гидротермальные – жильные тела в ультраосновных и основных, реже кислых породах, представленные натролитом, гейландитом, ломонтином, реже другими видами (Закавказье, Кольский полуостров, Урал, Сахалин, Камчатка и другие районы).

г) Связанные с пропитками, в том числе известная медноцеолитовая формация.

д) Завершающие низкотемпературные стадии образования рудных месторождений с подтипами: 1) медных, медно–молибденовых и молибденово–медных месторождений – натролит, гейландит, десмин, ломонтит, анальцим (Алмалыкское рудное поле в Узбекистане и др.); 2) золотых, золото–полиметаллических и золото–колчеданных месторождений – десмин, гейландит; 3) свинцовых и свинцово–полиметаллических месторождений – ломонтит, десмин (Карагайлинское месторождение в Казахстане и т.д.) и др.

е) Связанные с пегматитами, преимущественно щелочными (анальцим, реже томсонит, шабазит и др.) и кислой линии (гейландит, десмин, шабазит). Большинство типов гидротермальных цеолитов в стратифицированных осадочных и вулканогенно–осадочных породах встречается редко.

Из рассмотренных цеолитов в настоящее время практическое значение имеют лишь высококремнистые виды, относящиеся к раннедиагенетическим цеолитам щелочных содовых озер, позднедиагенетическим, образовавшимся по вулканическому стеклу туфов кислого состава, а также к низкотемпературным гидротермально-метасоматическим, имеющим много сходного с позднедиагенетическими. Цеолиты этих типов, представленные клиноптилолитом, морденитом, эрионитом, шабазитом, образуют крупные пластообразные тела почти мономинеральных цеолитовых пород.

Литература

- Михайлов А.С. Морденитовые породы южного борта Куринской впадины. — Литол. и полезные ископ., 1975а, № 5.
- Михайлов А.С. Цеолитовые породы Закавказья. — Сов. геол., 1975б, № 9.
- Михайлов А.С., Кринари А.И. Перспективы поисков промышленных месторождений экзогенных цеолитов в СССР. — Сов. геол., 1970, № 4.
- Fyfe W.S., Turner F.J., Verhoogen J. Metamorphic reactions and metamorphic facies. — Geol. Soc. Amer. Mem., 1958, vol. 73.
- Hay R.L. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. — Geol. Soc. Amer., Spec. Pap., 1966, N 85.
- Sheppard R.A. Zeolites in sedimentary deposits of the United States — a review. Molecular sieve zeolites. 1. Washington, 1971.
- Sheppard R.A., Cude A.S. Diagenesis of tuffs the Barstow Formation, Mid Hills, San Bernardino County, California. — Geol. Surv. Prof. Pap., 1969, N 634.
- Utada M. Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the neogene pyroclastic rocks in Japan. — Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1970, vol. 20, N 2.
- Utada M. Zeolitic zoning of the neogene pyroclastic rocks in Japan. — Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1971, vol. 21, N 2.

УДК 549.67:552.5

С.И. ШУМЕНКО

КОМПЛЕКСНОЕ СРАВНИТЕЛЬНОЕ МИНЕРАЛОГО- ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ОСАДОЧНЫХ И ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

Усиление внимания к природным цеолитам в связи с их успешным использованием в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства привело к открытию в течение последних 15 лет их многочисленных месторождений в самой разнообразной геологической обстановке. Наиболее богатыми оказались измененные вулканогенные туфы, где содержание цеолитов достигает 90, а в некоторых случаях даже 95%. Однако и в осадочных породах, лишенных видимых примесей пирокластики, цеолиты оказались одной из самых распространенных групп аутигенных минералов. Если недавно их количество здесь оценивалось в долях или первых единицах процентов, то сейчас выяснилось, что содержание цеолитов, составляющее 5–10%, не является редкостью; в ряде случаев оно достигает 30 и даже 50% [Терентенко, 1975; Шуменко, 1977; Гузов, Копысов, 1978; Жабин, Савко, 1978; Ильин, 1978].

Почти полная цеолитизация вулканических туфов в ряде месторождений и высокая реакционная способность пирокластики, особенно вулканического стекла, породили гипотезу об универсальном источнике компонентов, необходимых для возникновения и развития цеолитов как в вулканогенно-осадочных, так и в осадочных породах. Поскольку в последних ощутимых примесей пирокластики обнаружить не удавалось, было высказано предположение, что она "закамуфлирована" [Kossovskaya, 1973; Коссовская, 1975]. Несмотря на то, что

идея о "камуфлированной" пирокластике была выдвинута в гипотетической форме, некоторые исследователи восприняли ее как некую аксиому, в результате чего уже само присутствие цеолитов рассматривалось порой как доказательство участия вещества эндогенного происхождения в образовании некоторых осадочных месторождений марганца, бокситов, трепелов и опок.

Особо важным доводом в пользу участия в процессах аутигенного минералообразования вулканогенного материала является, по мнению некоторых исследователей, ассоциация цеолитов с минералами группы монтмориллонита, опалом и кристобалитом (так называемая кристобалит-цеолит-монтмориллонитовая или смектит-цеолит-кристобалитовая ассоциация) [Gibson, Towe, 1971; Коссовская, Муравьев, 1975; Aubry, Pomerol, 1976].

Кристобалит и особенно минералы группы монтмориллонита еще более, чем цеолиты, распространены в осадках и осадочных породах. Это побудило нас предпринять специальное сравнительное изучение месторождений цеолитов, как явно связанных с вулканогенным материалом, так и тех, где такая связь отсутствует или сомнительна, с тем чтобы найти более четкие признаки, указывающие на генетическую общность или различие между ними.

Типичный гейландит был изучен нами из плиоценовых отложений Пранила в районе Асуана [Шуменко, Чумаков, 1974; Chumakov, Shumenko, 1977]. Здесь он развит как в бескарбонатных или слабокарбонатных песчано-глинистых породах, так и в прослоях известняков. Частицы вулканического стекла очень редки, и их связь с цеолитами не обнаруживается. Кристаллы цеолитов хорошо образованы, имеют таблитчатый облик с уплощением по (010). Нередки грани призмы или диэдра (рис. 1, 1)¹. Ощутимых количеств кристобалита или низкотемпературного тридимита не обнаружено. Глинистые минералы представлены в основном смесью слюд и монтмориллонита.

В писчем мелу, мергелях, песчаных и кремнистых породах мела и палеогена можно встретить уплощенные кристаллы цеолитов и их брусковидные формы. Последние более термостойки и имеют несколько пониженный показатель светопреломления (1,483-1,487), образуя как бы переходную серию между типичным гейландитом и кальциевым клиноптилолитом, включая последний [Шуменко, 1962, 1977; Шуменко и др., 1978].

В более мелководных песчано-глинистых сложениях и часто в мергелях цеолиты находятся в ассоциации с тридимит-кристобалитовыми каркасными сферами, как правило, более поздними, чем цеолиты (см. рис. 1, 2, 3). В пелагических фациях, к которым относится и отложение мела, тридимит и кристобалит не характерны; не обнаружены и реликты вулканического стекла. Цеолиты обычно находятся в ассоциации со смесью гидрослюда и монтмориллонита, а не с чистым смектитом, как иногда считают [Милло, 1968].

Такие же уплощенные и брусковидные кристаллы и их сростки обнаружены в отложениях миоцена и плейстоцена Черного моря при изучении кернов глубоководного бурения, поднятых в рейсе 42В судна "Гломар Челленджер" [Шуменко, Тримонис, 1978; Stoffers, Muller, 1978; Trimonis et al., 1978]. Здесь также не характерны каркасные тридимит-кристобалитовые сферы (см. рис. 1, 4), но в отличие от меловых и палеогеновых образцов рентгенографически фиксируется присутствие филлипсита (рис. 2) и изредка встречаются его крестообразные двойники. Небольшие количества филлипсита, по-видимому, послужили причиной того, что этот минерал не упомянут в "Initial Reports" по рейсу 42В.

Проведенные нами термофазовые исследования [Шуменко, Тримонис, 1978] позволили установить, что цеолиты представлены в основном кальциевым клиноптилолитом (с пониженной термостойкостью) и примесью гейландитоподобной фазы (рис. 3). Незначительная примесь вулканического стекла не обнаруживает признаков цеолитизации. В тонкодисперсной части пород в различных пропорциях присутствуют монтмориллонит и гидрослюда (гидратированная слюда), в основном аллотигенного происхождения, что подтверждается острой

¹ Рис. 1, 4, 5 помещены в конце книги.

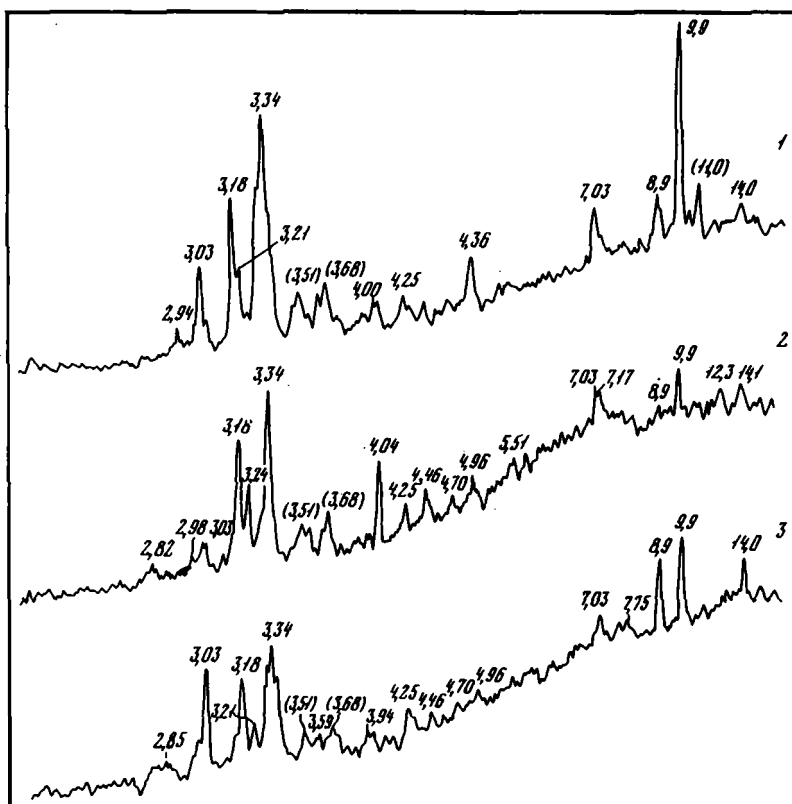


Рис. 2. Дифрактограммы образцов из скв. 380А судна "Гломар Челленджер" в Черном море

Образцы: 1 - 73-2-5-18, 2 - 76-4-15-30, 3 - 77-3-104-115

первого рефлекса на дифрактограммах, серией рефлексов в области 3,90–4,50Å, формой частиц, наблюдаемой с помощью электронного микроскопа, а также явными признаками гидратации слюд в шлифах этих пород. В осадках Черного моря, в горизонтах, обогащенных цеолитами, гидрослюды в тонкодисперсной части пород играют важную, порой ведущую роль.

Высокое содержание свободного кремнезема в виде опала, кристобалита и тридимита в трепелах и типичных опоках обычно не сопровождается их значительной цеолитизацией. Наиболее высокие концентрации (до 30–50%) цеолиты образуют в опоковидных породах или слабокремнистых алевролитах и песчаниках.

Ни в одном случае в исследованных образцах не были встречены волокнистые кристаллы морденита. Не был он, как и другие цеолиты, зафиксирован и рентгенографическими методами¹.

Интересными и весьма показательными оказались осадки каньона Стромболи в Средиземном море. Для них характерно содержание пирокластики от нескольких до 25% [Шуменко, Шимкус, 1978]. Вулканогенный материал представлен частицами стекла андезитового состава и обломками кристалликов андезина. Стекло встречается как чистое, так и цеолитизированное, с развивающимся по нему филлипситом. Весьма характерно, что филлипсит образует микродрозы или сноповидные агрегаты, состоящие из многих призматических кристалликов, часто имеющих параллельные или субпараллельные сростки или

¹ Мы здесь не рассматриваем ломонитовую минерализацию, которая сменяет с глубиной в результате катагенеза гейландитовую минерализацию и служит индикатором существенных преобразований осадочных пород.

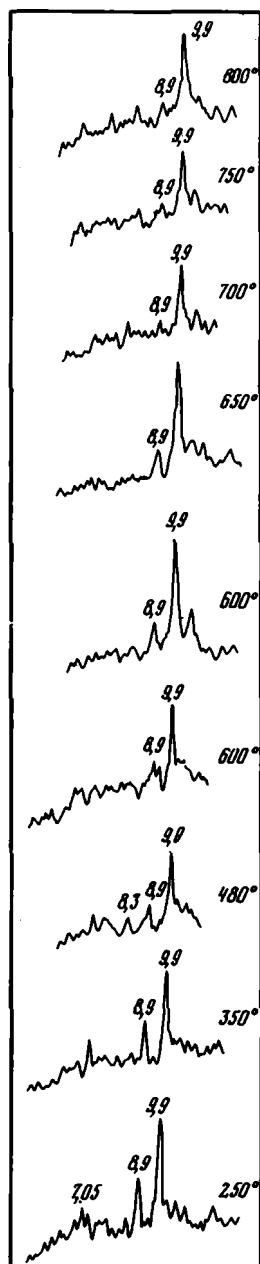


Рис. 3. Динамические термофазовые исследования фракции 0,001-0,01 мм некарбонатной составляющей обр. 77-3-104-115 из скв. 380А судна "Гломар Челленджер"

даже в целом образующих форму крестообразного двойника, состоящего из многочисленных индивидов (рис. 4, 2). Эта микроагрегатная форма сильно отличается от крупных, обычно единичных кристаллов филлипсита или их крестообразных двойников прорастания из пелагической красной глины Мирового океана (см. рис. 4, 2), где многие исследователи связывают цеолитизацию с палагонитизацией базальтов. Морфологические особенности средиземноморских филлипситов показывают, что цеолитизированная пирокластика, даже будучи рассеянной в осадках или породах, может быть легко обнаружена с помощью микроскопических и электронно-микроскопических методов. Показательно и то обстоятельство, что в одних и тех же образцах, возраст которых датируется по нанопланктону как ранний плейстоцен, наряду с филлипситом обнаруживаются и отдельные кристаллы гейландитового (клиноптилолитового) облика, без каких-либо признаков развития одного цеолита по другому.

В качестве типичных вулканогенно-осадочных образований с помощью рентгеновских и электронно-микроскопических методов нами были изучены образцы цеолитизированных туфов из многих месторождений: Айдагского, Дзегвинского, Ноемберянского, Бадхызского, Крайниковского, Сокирницкого, Карадагского, а также Гейзерного на Камчатке [Шуменко и др., 1978]. В последнее время нами также изучены некоторые вулканические туфы о-ва Сахалин.

Несмотря на то, что во всех этих месторождениях обычно резко преобладает один вид цеолитов — чаще всего клиноптилолит, реже морденит, в ряде случаев анальцит, состав цеолитов значительно более разнообразен, чем в осадочных породах, не содержащих существенных признаков пирокластики. Наряду с перечисленными "породообразующими" цеолитами в туфогенных образованиях встречаются гейландит, филлипсит, жисмондин. В вулканогенно-осадочных месторождениях США в значительных количествах обнаружен шабазит,

который является даже предметом промышленной эксплуатации, а в туфах, преимущественно отложившихся в озерных условиях, — эрионит [Mumpton, Ormsby, 1976].

Нам представляется, что отсутствие шабазита и эрионита в месторождениях СССР, скорее всего, отражает не истинное положение вещей, а их недостаточную минералогическую изученность. Так или иначе, но можно утверждать, что полиминеральность цеолитов достаточно характерна для их туфогенных месторождений.

Характерно также их морфологическое разнообразие. В большинстве случаев цеолитизированные вулканические туфы представляют под электронным микроскопом "скрытозернистую массу" (рис. 5, 1; см. рис. 4, 3). Лишь в трещинах и пустотах обычны хорошо образованные кристаллы клиноптилолита сильно уплощенного моноклинного облика. Они характеризуются пинакоидальными

ми гранями и лишь иногда на них удается наблюдать грани призмы (см. рис. 4, 4). Нередко даже в тех случаях, когда рентгенографически фиксируется только клиноптилолит, с помощью электронного микроскопа наблюдаются игольчатые и волокнистые кристаллы обычно более поздней генерации (см. рис. 5, 2, 3, 4). Есть веские основания полагать, что волокнистые кристаллы принадлежат мордениту и если он не фиксируется на дифрактограммах, то это связано лишь с небольшим количеством минерала. Мы, так же как Ф. Мамптон и В. Ормсби [Mumpton, Ormsby, 1976], не исключаем, что в некоторых случаях волокнистые формы могут оказаться эрионитом.

Морденит в вулканических туфах морфологически довольно разнообразен. Наряду с его волокнистыми кристаллами и "войлокоподобными" сростками наблюдаются игольчатые формы, а также призматические кристаллы [Шуменко и др., 1978].

Весьма показательно то обстоятельство, что ни в одном из исследованных нами образцов, когда цеолитизации подвергались туфы кислого состава, не фиксировались значительные количества свободного кремнезема. Даже в тех сравнительно редких случаях, когда на рентгенограммах отмечаются слабые рефлексы кристобалита, каркасные тридимит-кристобалитовые сферы, столь характерные для многих осадочных цеолитопроявлений, не наблюдались. К такому же выводу можно прийти, анализируя многочисленные электронно-микроскопические снимки туфогенных цеолитов Ф. Мамптона и В. Ормсби.

В отношении минералов монтмориллонитовой группы связь их с цеолитизацией подтвердилась. Во всех туфогенных образцах фиксируется примесь монтмориллонита при обычном отсутствии гидрослюд.

ВЫВОДЫ

Резюмировать проведенные сравнительные исследования осадочных и вулканогенно-осадочных цеолитов можно следующим образом.

1. Осадочные породы даже при содержании цеолитов до 25–50% лишены каких-либо признаков пирокластике. В то же время пирокластике, даже в том случае, если она рассеяна и полностью цеолитизирована, легко может быть диагностирована, что наблюдалось в осадках района о-ва Стромболи.

2. Осадочные породы, если они не изменены катагенетическими процессами, характеризуются бедностью минерального состава цеолитов, который ограничен исключительно группой гейландита-клиноптилолита, причем последний представлен обычно кальциевой разновидностью с пониженной термостабильностью.

3. Кристаллы цеолитов в осадочных породах характеризуются толстотаблитчатым или брусковидным обликом. Волокнистые кристаллы цеолитов отсутствуют. Как раннедиагенетические образования цеолиты характеризуются хорошей огранкой, в частности обоих концов кристаллов.

4. Для всех исследованных осадочных пород характерно присутствие монтмориллонита и гидрослюд в основном аллютигенного происхождения.

5. Во многих случаях (хотя и не всегда) цеолиты в осадочных породах ассоциируют с тридимит-кристобалитовыми сферами, которые являются продуктом вторичного перераспределения кремнезема преимущественно биогенного происхождения.

6. В вулканогенно-осадочных месторождениях присутствуют разнообразные по составу и морфологии цеолиты. Наиболее характерны тонкотаблитчатые кристаллы клиноптилолита и волокнистые образования морденита, которые нередко встречаются совместно.

7. Хорошо образованные кристаллы цеолитов в вулканических туфах количественно подчинены "скрытозернистой" массе, замещающей пирокластические частицы, и поскольку они являются более поздним образованием на стенках пустот твердой породы, они несут огранку лишь с одного конца.

8. Для вулканогенно-осадочных месторождений цеолитов не характерно присутствие свободного кремнезема в виде тридимит-кристобалитовых каркасных

сфер. Таким образом, кристобалит вообще не может служить надежным индикатором участия в процессах минералообразования вулканогенного материала.

9. Сведения о распространенности, составе, морфологических особенностях и ассоциациях цеолитов с другими минералами, которые имеются в настоящее время, позволяют сделать вывод, что цеолиты, подобно многим другим минералам, являются полигенетическими образованиями. Если для цеолитов вулканических туфов связь с пирокластикой неоспорима, то в подавляющем большинстве осадочных пород связывать цеолитообразование ни с явной, ни с "камуфлированной" пирокластикой нет оснований. Подобно столь же распространенным алломосилкатам группы глауконита, цеолиты синтезировались в иловых растворах, необходимые компоненты которых поставлялись из кор выветривания на континентах, окружавших эпиконтинентальные бассейны.

10. Интерпретация всякого цеолитопроявления как признака участия вулканогенного материала чревата грубыми ошибками в определении генезиса осадочных пород и месторождений полезных ископаемых.

Литература

- Гузов А.П., Копысов Ю.Г. О цеолитоносности верхнемеловых и палеогеновых отложений юго-востока БССР. – В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Жабин А.В., Савко А.Д. Цеолиты в мезозойских отложениях КМА. – В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Ильин Е.А. Цеолитоносность палеогеновых глинистых толщ юга и востока Белоруссии. – В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных отложений. – Литол. и полезные ископ., 1975, № 2.
- Коссовская А.Г., Муравьев В.И. О тождестве океанических и платформенных цеолит-кристобалитовых пород. – Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 2.
- Милло Ж. Геология глин. М.: Недра, 1968.
- Терентенко Н.А. К вопросу о цеолитоносности палеогеновых отложений в бассейне Нижнего Дона. – В кн.: Геология и техника геологоразведочных работ в Ростовской области. Ростов н/Д.: Изд-во Ростов. ун-та, 1975.
- Шуменко С.И. Разновидности аутигенного осадочного гейландита в верхнемеловых отложениях Украины. – Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 6.
- Шуменко С.И. Аутигенное цеолитопроявление в нижнемеловых отложениях района г. Канева. – Докл. АН УССР. Сер. Б, 1977, № 10.
- Шуменко С.И., Тримонис Э.С. Цеолиты в отложениях Черного моря по материалам бурения "Гломар Челленджер". – В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Шуменко С.И., Чумаков И.С. Гейландит из отложений долины Нила. – Литол. и полезные ископ., 1974, № 6.
- Шуменко С.И., Шевченко А.Я., Супрычев В.А. Электронно-микроскопическое изучение цеолитов из осадочных и вулканогенно-осадочных пород. – Литол. и полезные ископ., 1978, № 3.
- Шуменко С.И., Шимкус К.М. Цеолиты в осадках Черного моря и их взаимоотношение с пирокластикой. – В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М. 1978.
- Aubry M.R., Pomerol B. Les neoformations manganiferes dans la craie du Bassin de Paris. Disanssion sur l'origine du manganese. – C. r. Acad. sci., 1976, vol. D283, N 11.
- Chumakov I.S., Shumenko S.I. Heilandite authigene des depots d'embouchure pliocenes du Nil. – C. r. Acad. sci., 1977, vol. D284, N 5.
- Gibson I.G., Towe K.M. Eocene volcanism and the origin of horisont A. – Science, 1971, vol. 172, N 3972.
- Kossovskaya A.G. Genetic association of sedimentary zeolites in the Soviet union. – In: 111 Intem. Conf. Molecular Sievers. Washington, 1973. Adv. Chem. Ser., vol. 121.
- Mumpton F.A., Ormsby W.C. Morphology of zeolites in sedimentary rocks by scanning electron microscopy. – Clays and Clay Miner., 1976, vol. 24.
- Stoffers P., Muller G. Mineralogy and litofacies of Black Sea sediments. – Leg 42B Deep Sea Drilling Project. Initial Reports, DSDP, 1978, vol. 42, pt 2.
- Trimonis E.S., Gorbunova Z.N., Korhevnikov A.S. et al. X Ray Mineralogy studies. – Ibid.

В.Г. ГОГИШВИЛИ

ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ СТРАТИФОРМНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ (НА ПРИМЕРЕ ЗАКАВКАЗЬЯ)

В конце 60-х годов в Закавказье был выявлен ряд стратиформных месторождений высококремнистых цеолитов – клиноптилолита и морденита. Месторождения приурочены к вулканогенно-осадочным толщам альба-эоцена, а также песчано-силицигово-марганценовой толще олигоцена (таблица).

В соответствии с устоявшимися представлениями возникновение стратиформных клиноптилолит-морденитовых залежей в альб-олигоценовых толщах Закавказья происходило путем преобразования высокореакционных материалов, пре-

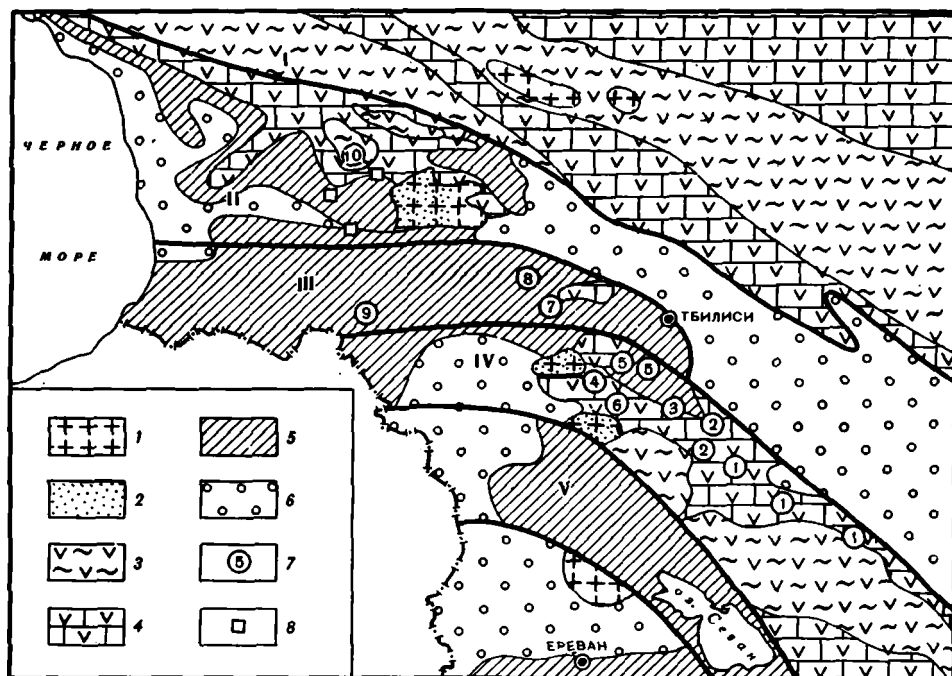


Рис. 1. Главнейшие месторождения высококремнистых цеолитов Закавказья

1 – кристаллические сланцы и магматические породы (докембрий – нижний палеозой); 2 – кварциты, сланцы, песчаники, вулканиты, известняки, мергели и гипсоносные глины (верхний палеозой); 3 – оскизные сланцы, песчаники, вулканиты, известняки и гипсоносные глины (юра); 4 – известняки, мергели, песчаники, вулканиты (мел); 5 – известняки, мергели, глины и вулканиты (палеоген); 6 – наземная вулканогенно-осадочная толща (верхний миоцен – антропоген); 7 – гидротермальные месторождения высококремнистых цеолитов (цифры на карте в кружках: 1 – Казахское, 2 – Ноемберянское, 3 – Качаганское, 4 – Давидгареджинское, 5 – Тетришкаройское, 6 – Локское, 7 – Дзегвское и Тедзамское, 8 – Земохведуретское, 9 – Ахалцихское, 10 – Гумбрское); 8 – гидротермально-диагенетические месторождения высококремнистых цеолитов Чиатурской группы

I – Гагра-Джавская зона Южного склона Большого Кавказа; II – Грузинская глыба Закавказского срединного массива; III – Аджаро-Триалетская складчатая зона; IV – Сомхитско-Карабахская пологоскладчатая зона; V – Присеванская зона

**Некоторые геолого-петрологические особенности месторождений высококремнистых
цеолитов Закавказья**

Тектоническая зона	Месторождения и их группы	Возраст вмещающей толщи	Исходные породы	Высококремнистые цеолиты и сопутствующие образования	Источник
Сомхитско-Карабахская пологоскладчатая	Казахское Ноемберянское, Тетрикарское, Качаганское Давидгареджинское	Позднемерзлотной	Туфы липаритов, дацитов и андезитов пелитовой и алаверитовой разности, обсидианы, перлиты, лавы и дайки липаритов. Редко туфопесчаники, туффиты и известковистые туффиты	Клиноптилолит и морденит с монтмориллонитом и кварцем. Часто присутствуют гидрослюда 1 М, кальцит, гейландит, анальцит и сульфиды Fe, Cu, Pb, Zn, реже барит, хлорит, филлипсит и другие цеолиты. Пласты высококремнистых цеолитов перемежаются бентонитами, иногда анальцитизированными и гейландитизированными вулканитами. В вулканитах основного состава развита низкокремнистая Ca-Na цеолитизация, иногда с пренитом и самородной медью, а также минерализация агата и марганца	[Авакян: 1973; Гогишвили и др., 1974; Пашали и др., 1974; Михайлов, 1975; Шубладзе, Гордезиани, 1976]
Аджаро-Триалетская складчатая	Чхопианская, Земохведуретское Дзегвское, Тедзамское, Ахалцихское	Эоценовый	Туфы липаритов-дацитов и дацитов пелитовой разности, реже туффиты Туфы дацитов, андезитов-дацитов и андезитов преимущественно пепловой разности	Клиноптилолит с монтмориллонитом, кварцем, кальцитом и гидрослюдой 1 М и морденитом. Спорадически встречаются сульфиды Fe, Cu, Pb, Zn. Иногда чередование с туфами и покровами базальтов и андезитов-базальтов с ломонитом, кальцитом, анальцитом и гейландитом. Встречаются пласты преимущественно анальцитового или гейландитового состава. В подстилающих вулканитах развита агатовая минерализация, иногда прожилки кальцита с пренитом, халцедоном, морденитом и клиноптилолитом	[Гвахария и др., 1972; Михайлов, 1975; Шубладзе, Гордезиани, 1976; Схиртладзе и др., 1977]
Грузинская глыба Закавказского срединного массива	Чнатурская Гумбрское	Олигоценый Сеноманский	Глины и песчаники Туфы трахитов и туфопесчаники	Клиноптилолит с опалом, монтмориллонитом, глауконитом, иногда с фосфатами, баритом, кальцитом, гипсом в опоках, спонгилитах и глинах марганцеворудного и надрудного горизонтов Клиноптилолит, опал, гидрослюда и морденит в качестве составных минералов бентонитовых залежей. В отдельных пластах клиноптилолит является главным породообразующим минералом	[Бутузова, 1964] [Икошвили, 1971]

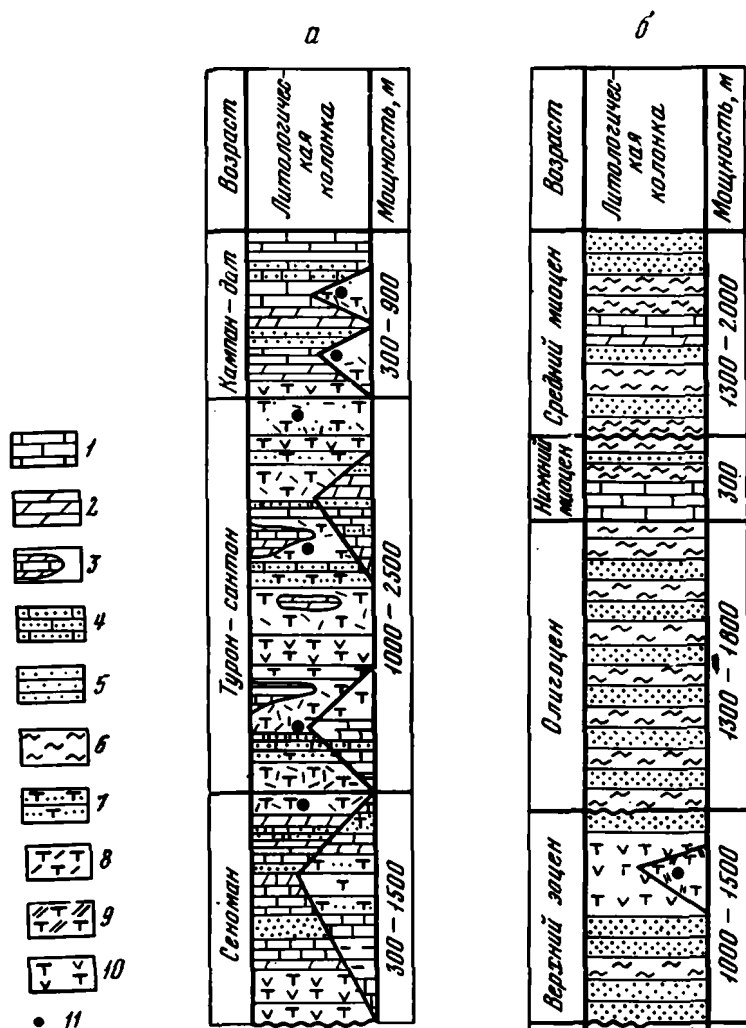


Рис. 2. Стратиграфические разрезы
a - верхнемеловые отложения Сомхито-Карабахской зоны; *б* - альб-миоценовые отложения Аджаро-Триалетской зоны в районе Дзегви-Тедзами

1 - известняки; 2 - мергели; 3 - линзы известняков и мергелей; 4 - песчанистые известняки и известковистые песчаники; 5 - песчаники и конгломераты; 6 - глины; 7 - туфопесчаники; 8 - покровы, туфы и туфолавы дацитов и липаритов; покровы и туфы; 9 - андезит-дацитов, 10 - андезитов и базальтов; 11 - группы месторождений высококремнистых цеолитов

имущественно тонкодисперсных стекловатых осадков кислого состава в процессе диагенеза [Бутузова, 1964; Михайлов, 1971, 1975; Гвахария и др., 1972; Авакян, 1973; Пашали и др., 1974; Азизбеков и др., 1975; Схиртладзе и др., 1977; Шубладзе, Гордезиани, 1976]. Однако при анализе геологических условий нахождения высококремнистых цеолитов Закавказья возникают серьезные сомнения относительно их происхождения при диагенезе или седиментогенезе.

Прежде всего следует отметить:

1. Проявление однотипной цеолитовой минерализации в тектонических зонах с разными историями становления и нахождения: в Сомхитско-Карабахской, в Аджаро-Триалетской и на Грузинской глыбе Закавказского срединного массива (рис. 1).

2. Развитие однотипной высококремнистой цеолитовой минерализации в толщах разного возраста и состава (рис. 2), формирующихся в морских условиях нормальной щелочности и солености, при отсутствии корреляции между ассоциациями аутигенных минералов и фациальной обстановкой формирования вмещающих пород.

3. Аномально высокую пористость цеолититов независимо от стратиграфического уровня их нахождения при значительной уплотненности перекрывающихся пород. Цеолититы из верхнеэоценовой толщи по пористости, как и по минеральному составу, не отличаются от цеолитов из альба или сеномана, которые в отличие от верхнего эоцена испытали значительные неоднократные погружения.

4. "Многоярусное" проявление высококремнистой цеолитизации на отдельных месторождениях, а также рассечение цеолитизацией стратиграфических и угловых несогласий, например, между мелом и эоценом (см. рис. 2).

5. Пространственное тяготение цеолититов к бентонитам, кремнисто-марганцевым залежам, агатовым и пренит-цеолитовым образованиям с самородной медью заведомо гидротермального генезиса.

6. Постепенную смену цеолитов аргиллизитами - околорудно-измененными породами свинцово-цинковых руд, например, на свинцово-цинковом месторождении Давидгареджи, где цеолитизация развита на уровне марганцевых и барит-марганцевых залежей.

7. Присутствие в цеолититах пирита, окислов марганца, галенита, сфалерита, изредка киновари, а также барита и родохрозита.

8. Цеолитизацию покровов и даек липаритов при наличии в разрезе свежих вулканитов.

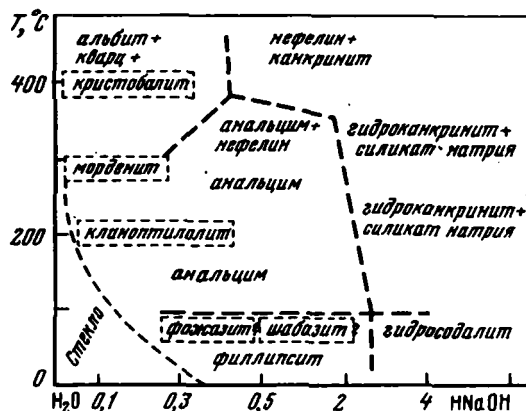
Ниже путем обсуждения этих и некоторых других особенностей цеолитовых месторождений Закавказья попытаемся обосновать высказанное ранее мнение [Гогишвили и др., 1974] о том, что многие стратиформные цеолититы Закавказья возникли не в процессе погружения, а в результате последнего воздействия вмещающих толщ альб-эоцена под воздействием "отработанных" на глубине рудоносных растворов в условиях разгрузки и смешения с подземными водами и что идея об эпигенетичности высококремнистых цеолититов, о формировании их при участии гидротермальных растворов справедлива не только для цеолититов Закавказья.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСКРИСТАЛЛИЗАЦИИ КИСЛЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

В высокоминерализованных щелочных озерах с $\text{pH} > 9,4$ цеолитизация кислых стекол, а также глинистого материала протекает на наших глазах [Hay, 1966; Sheppard, Gude, 1969; Manson, Sheppard, 1974]. Исследователи обращают внимание на то, что при более низкой щелочности, например, в прибрежной полосе и в глубоких заливах этих озер, куда поступают пресные воды с берегов, стекла не изменяются или изменяются лишь частично. Это достаточно определенно указывает на то, что в бассейнах невысокой щелочности разложение вулканического материала с образованием цеолитов и других аутигенных

Рис. 3. Схематическая диаграмма разложения и кристаллизации четвертичного обсидиана при взаимодействии с растворами гидроокиси натрия

Оконтуры фазы метастабильной кристаллизации. Знак вопроса означает отсутствие полной уверенности в идентификации



минералов затруднено. Иначе кислые стекловатые материалы цеолитовой размерности в нормально-морских вулканогенно-осадочных толщах были бы большой редкостью. В действительности же стекла широко распространены в указанных образованиях. В частности, в альб-эоценовых толщах Закавказья свежие вулканы кислого состава по распространенности, по всей вероятности, не уступают своим цеолитизированным аналогам. Примечательно, что обрывки оптически изотропных стекол мезозойско-кайнозойских толщ часто не несут никаких следов округления или смягчения контуров, что не позволяет допустить даже частичное растворение за многие десятки миллионов лет. В этом отношении более выразительная картина наблюдается в первом слое океанической коры, где цеолитизированные и монтмориллонитизированные пеплы нередко чередуются с неизмененными [Коссовская, 1975; Шербакова, 1974] и осадками внутренних морей [Шуменко, Тримонис, 1978].

Повышенная реакционная способность вулканических стекол как активированных веществ по сравнению с кристаллическими вне всякого сомнения. Но из этого не следует, что при анализе минералообразовательных процессов стойкостью стекол можно пренебречь. Экспериментальные результаты указывают на то, что кислые стекла нередко проявляют повышенную стойкость даже в P - T условиях гидротермальной шкалы. Было установлено [Гогшвили и др., 1975], что в опытах продолжительностью до одного месяца тонкопомолотые обсидианы четвертичного возраста сохраняют рентгеноаморфность и оптическую изотропность после обработки искусственной морской водой и растворами NaOH с $\text{pH} = 7-8$ до температуры $270-300^\circ\text{C}$ при давлении в несколько сот атмосфер (рис. 3). Эти результаты согласуются с результатами по устойчивости искусственных кислых стекол [Coombs et al., 1959; Hawkins, Ray, 1963]. Последние в опытах продолжительностью в несколько недель в дистиллированной воде не дают заметных новообразований до температуры 400°C при давлении несколько сот атмосфер. Р. Маршал [Marshall, 1961] на основании экспериментальных и геологических данных пришел к выводу, что даже в присутствии воды при 20°C скорость раскристаллизации стекла исключительно низка и не должна превышать $4-5$ мк за 100 млн. лет.

Однако стекло стеклу рознь; рентгеноаморфные и оптически изотропные кислые стекла из верхнемеловой вулканогенной толщи заметно цеолитизируются уже при температуре 200°C . Примечательно, что результаты этих опытов оказались плохо сопоставимыми. Специальные исследования показали, что низкая стойкость позднемеловых кислых стекол, несопоставимость результатов и плохая воспроизводимость должны быть отнесены за счет наличия в этих стеклах редких волосовидных прожилков цеолитов. Эти завуалированные кристаллиты выступают в качестве затравок при экспериментальной гидротермальной обработке.

Нам представляется, что с затравочным ростом связано то, что результаты опытов при раскристаллизации обсидианов в геотермальных скважинах, по свидетельству Г.А. Карпова [1976], также оказались мало сопоставимыми;

исходные обсидианы, отобранные им в регионе современной гидротермальной деятельности различной степени, могли быть "загрязнены" кристаллитами гидротермального происхождения. Между тем опыт в режиме Больше-Банного месторождения однозначно указывал на высокую стойкость вулканического стекла: обсидиан, раздробленный до фракции 0,1–1 мм, после девятимесячного выдерживания на глубине около 240 м в растворе с $\text{pH} = 6,9$ при температуре 160°C остался рентгеноаморфным. Установлено, что в щелочных озерах цеолитизация стекол протекает через промежуточную стадию образования алюмосиликагеля; аутигенные минералы формируются не путем раскристаллизации стекла, а путем его растворения с поверхности и последующей кристаллизации растворенного материала [Surdar, 1971; Брек, 1976]. Такое представление подтверждается экспериментально по разложению обсидиана растворами высокой концентрации при температуре 100°C . В этих опытах появлению кристаллической фазы – гидроксил-содалита и гидроксил-канкринита (см. рис. 3) – предшествует стадия "подготовки", в течение которой происходит наращивание концентрации, и лишь после этого наступает зародышеобразование [Гогишвили и др., 1975]. Однако в растворах с $\text{pH} < 9$ такое явление не должно иметь место. Дело в том, что растворимость кремнезема не аддитивно связана с концентрацией водородных ионов. При $\text{pH} = 8\text{--}8,4$, характерной для морской воды, растворимость этих окислов остается минимальной, и лишь при $\text{pH} > 9$ она резко возрастает. Столь высокую щелочность нельзя допустить в нормально-морских бассейнах. Ее, по всей вероятности, трудно допустить также при погружении осадков, накапливающихся в нормально-морских условиях.

Ряд исследователей [Sheppard, Gude, 1973; Супрычев, 1977а] допускают, что повышение щелочности, необходимого для цеолитизации тонкодисперсного пирокластического материала, может иметь место в поровых растворах погружающихся осадков. Дж. Болс [Boles, 1971] показал один из возможных механизмов повышения щелочности. При продувании морской воды воздухом, предварительно очищенным от углекислоты, pH повысился почти на целую единицу. Однако повышение щелочности поровых растворов в результате удаления углекислоты в природных условиях, например на дне океанов, представляется маловероятным, особенно если учитывать наличие карбонатного буфера; понижение фугитивности углекислого газа, каким бы образом оно ни происходило, будет подавляться карбонатным равновесием. В связи с этим обращает на себя внимание тот факт, что в океанах ниже критической глубины карбонатообразования (4–5 км) цеолитовые ассоциации распространены так же широко, как и выше [Скорнякова, Мурдмаа, 1968; Коссовская, Шутцов, 1975]. Это означает, что фугитивность углекислого газа не является определяющим фактором цеолитизации.

Конечно, можно наметить целую гамму возможных механизмов повышения щелочности поровых вод в процессе погружения, но цеолитизация стекла в условиях высокой щелочности, как было показано выше, протекает через промежуточную стадию растворения и образования геля. Естественно, что при этом "псевдоморфизация" обрывков стекла как результат их метасоматического замещения [Нау, 1966], определяющая сохранение реликтовой структуры исходных пород, не будет иметь места. Между тем в цеолититах нормально-морских толщ, например, Закавказья, именно "псевдоморфозы" по обрывкам стекла являются главной формой нахождения высококремнистых цеолитов. Следовательно, модель, основанная на высокой щелочности, не увязывается с важной особенностью цеолититов нормально-морских толщ. "Псевдоморфозы", по всей вероятности, возникают при объемной реорганизации структуры обломков стекла, что не может быть достигнуто при их растворении щелочными растворами с поверхности.

Анализ всего изложенного приводит к следующим представлениям: преобразование стекла в морских условиях в цеолит нельзя считать "нормальным, саморегулирующимся и автоматически развивающимся" процессом, как его понимают многие исследователи [Гузиев и др., 1975; Михайлов, 1975]. Для цеолитизации стекла, по всей вероятности, требуются специфические условия:

или аномально высокая щелочность, или наличие затравочных кристаллитов цеолита, т.е. условия для проявления топотоксальных и эпитоксальных явлений. Последние еще слабо изучены, и их геологическое значение не может быть сегодня достаточно оценено. Для цеолитизации с образованием псевдоморфоз по обрывкам стекла необходима реорганизация структуры стекла путем объемной активации, что в верхних частях земной коры, вероятно, легче всего может быть достигнуто при поступлении горячих растворов.

ПРИЗНАКИ УЧАСТИЯ ГИДРОТЕРМ В ФОРМИРОВАНИИ ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ И ЭПИГЕНЕТИЧНОСТЬ ЦЕОЛИТИЗАЦИИ

Многие особенности высококремнистых цеолитов Закавказья, на которые выше было обращено внимание как на типоморфные для гидротермального процесса, устанавливаются во многих других цеолитоносных районах [Соколова, 1974; Коссовская, 1975; Aleksiev, Dioulova, 1975; Михайлов, 1975; Шитовкин и др., 1975; Каутин-Корреа, Брито-Рохас, 1976; Супрычев, 1977]. Признаки гидротермальной деятельности на месторождениях высококремнистых цеолитов отмечались многими исследователями и до последнего времени связывались, как правило, с более поздними наложенными процессами.

Так, на месторождениях высококремнистых цеолитов Кубы проявление хлорита, селадонита, монтмориллонита и, реже, биотита в контактовой зоне андезитов, которые секут клиноптилолитовые породы, связывается с контактовым воздействием этих андезитов [Каутин-Корреа, Брито-Рохас, 1976]. Однако формирование водосодержащих минералов при магматическом прогреве вблизи поверхности допустить трудно.

В Закавказье породы морденитового состава в отличие от клиноптилолитовых часто тяготеют к контактам субвулканических тел липаритов и разрывным нарушениям; они часто залегают также среди плотных известняков и вблизи излившихся пород и грубых туфов [Михайлов, 1975]. Все эти особенности проявления морденитовых пород можно объяснить высокотемпературностью морденита по сравнению с клиноптилолитом [Abe, Aoki, 1975; Гогитшвили и др., 1977], поскольку при пропитывании толщ горячими растворами на проницаемых участках будут циркулировать более высокотемпературные растворы, что при других благоприятных условиях должно привести к формированию морденита вместо клиноптилолита. Такое же объяснение может иметь факт развития морденита в пределах клиноптилолитового пласта на участках сильного тектонического дробления на месторождениях Болгарии [Aleksiev, Dioulova, 1975].

Участие горячих растворов в формировании цеолитов в мел-эоценовых вулканогенно-осадочных толщах, связанных синхронным вулканизмом, не может вызвать возражений. Поступление горячих элизионных вод в принципе можно допустить для любой толщи, формирующейся за счет обводненных осадков в процессе погружения и уплотнения. Сопоставление диагенетических и гидротермальных процессов с целью выявления основных черт их сходства и различия [Петрова, 1975], очевидно, имеет смысл, если сопоставляются крайние типы их проявления. В общем же случае по механизму протекания эти процессы могут не отличаться друг от друга. Следовательно, проблема заключается не в разграничении диагенетической и гидротермальной цеолитизации, а в установлении времени цеолитизации, т.е. в выяснении того, когда формируются цеолиты: в процессе погружения осадков и превращения их в породу или после воздымания вмещающих толщ. Данные, имеющиеся в настоящее время, убеждают нас в том, что во многих толщах ассоциации аутигенных минералов, которые ранее рассматривались как продукты диагенеза, смыкающегося с метаморфизмом, в действительности относятся к так называемому наложенному элигенезу [Тимофеев и др., 1974].

Пространственное тяготение высококремнистых цеолитов к бентонитам, кремнисто-марганцевым и агатовым залежам, устанавливаемое во многих цеолитоносных регионах, вероятно, не является случайностью. Все они практи-

чески постоянно содержат опал или кристобалит – индикаторы среды, пересыщенной кремнеземом относительно кварца. Не случайно, что монтмориллонит – самый высококремнистый среди глинистых минералов постоянно ассоциирован с морденитом и клиноптилолитом – самыми высококремнистыми минералами среди цеолитов. Пространственная сближенность высококремнистых цеолитов, бентонитов, кремнисто-марганцевых и агатовых залежей при общности указанного геохимического фактора отражает генетическую связь между ними. Гидротермальное происхождение кремнисто-марганцевых, агатовых и многих бентонитовых залежей считается твердо установленным. Если это так, то и высококремнистые цеолиты должны быть отнесены к гидротермально-метасоматическим образованиям. Предположение о генетической разобщенности высококремнистых цеолитов и бентонитов, отнесение первых к диагенетическим, а вторых – к гидротермальным образованиям в условиях, когда они проявлены совместно или сменяют друг друга в вертикальном и латеральном направлении, не может быть принято.

Генетическая связь клиноптилолитовых пород олигоценовой толщи со становлением кремнисто-марганцевых руд гидротермально-осадочного происхождения не должна вызывать сомнения. Клиноптилолитовые породы развиты главным образом в пределах проявления марганцевой минерализации на рудном и надрудном уровнях кремнисто-марганцевых залежей. Минералого-геохимические данные показывают, что аутигенное преобразование глинистого цемента песчаников в клиноптилолит, монтмориллонит, гидрослюда иногда с баритовыми фосфатами, гипсом и кальцитом не обходится без гидротермального привноса вещества извне. Гидротермальное преобразование пород, подстилающих рудный горизонт [Икошвили, 1971; Хамхадзе, 1969; Махарадзе, 1972], подтверждает этот вывод. Клиноптилолитовые породы на марганцевых месторождениях Чиатурской группы следует рассматривать как гидротермально-диагенетические образования. Связь цеолитизации с рудно-гидротермальными процессами достаточно отчетливо устанавливается на Давидгареджинском и Качаганском месторождениях. На первом из них морденит-клиноптилолитовые породы развиты в туронской толще на уровне баритовых и кремнисто-марганцевых залежей. На глубине 60–100 м высококремнистые цеолиты через алаунитсодержащие разности постепенно сменяются аргиллитами (каолинит-адуляр-альбит-гидрослюда) – околорудно-измененными породами свинцово-цинковых руд.

На Качаганском месторождении монтмориллонитизация, клиноптилолитизация и морденитизация кислых алевритовых и пелитовых туфов контролируется сбросовым нарушением. Вблизи сброса в вулканитах андезито-базальтового состава развиты пренит-халькозиновые прожилки с халькопиритом и бонитом. На открытых участках сброса выступают небольшие тела диаспоровых, каолинитовых, каолинит-адуларовых и каолинит-гидрослюдистых вторичных кварцитов, на закрытых же – минерализация агата (халцедон-кварц, кальцит) и окислов марганца.

В Ахалцихском районе Аджаро-Триалетской зоны пачка клиноптилолитизированных, филлипситизированных и алаунитизированных пелловых туфов [Михайлов, 1975], относящихся к верхам среднего эоцена [Гамкредидзе, 1965], непосредственно налегает на агатоносный горизонт мандельштейновых вулканитов, в которых широко развиты эрионит [Батияшвили, Гвахария, 1968] и монтмориллонит. Этот пример показывает, что формы минерализации из одного гидротермального раствора могут резко отличаться из-за разных физико-механических свойств вмещающей среды. Разрывные нарушения, которые контролируют агатовую минерализацию среднеэоценовой толщи, прослеживаются и в верхнем эоцене. Отсутствие каких-либо данных, указывающих на полихронность агатообразования вдоль этого нарушения, должно означать, что гидротермальная минерализация в среднеэоценовой толще имела место после позднего эоцена и, следовательно, является эпигенетической. На это же указывают некоторые особенности строения жерод и миндалин, например, горизонтальная ориентация полосчатости в некоторых агатах при крутых углах падения вмещающих пород.

Если к сказанному добавить, что в цеолититах практически постоянно встречаются сульфиды тяжелых металлов, окислы марганца, барит, родохрозит и что к ним иногда приурочены первичные геохимические ореолы, трудно будет отказать от мнения, что в их формировании участвуют гидротермальные растворы.

Связь высококремнистой цеолитизации с формированием сульфидных месторождений малых и близповерхностных глубин устанавливается на многих месторождениях Японии [Iijima, 1972; Utada, Yshikawa, 1973].

Как показано на рис. 2, в Аджаро-Триалетской, Сомхитско-Карабахской и Предмалокавказской зонах высококремнистая цеолитизация охватывает все уровни разреза альба-эоцена и, таким образом, "рассекает" несогласия между мелом и палеогеном. По геологическим данным, толщи разрезов, содержащие цеолититы, испытали погружения различной интенсивности. Между тем цеолититы, залегающие в этих толщах, не отличаются друг от друга ни по минеральному составу, включая акцессорные минералы, ни по комплексу сопутствующих образований, ни по степени уплотнения. Пористость цеолититов независимо от стратиграфического уровня их нахождения равна 20-25%, иногда более. Она аномально высока для пород, погружающихся на глубину в несколько километров и подвергавшихся складчатости. В Аджаро-Триалетии пористость глин, песчаников и алевролитов, перемежающихся с клиноптилолитовыми пластами, не превышает 5%. Лишь пористость пород верхнего структурного этажа - сарматского яруса (см. рис. 2) достигает 20% [Грузман и др., 1967]. Высокая пористость цеолититов и ее независимость от стратиграфического уровня залегания, т.е. независимость от глубины погружения вмещающих толщ, позволяет допустить, что она была приобретена после складчатости и воздымания, т.е. в рассматриваемых районах после эоцена.

К выводу о наложенности цеолитизации приводят также экспериментальные данные по устойчивости клиноптилолита. В искусственной морской воде в присутствии монтмориллонита и анальцита - обычных спутников высококремнистых цеолитов - за 30 сут обработки клиноптилолиты Дзегвского и Казахского месторождений превращаются в эти минералы [Гогишвили и др., 1977]. Если исходить даже из минимальных геотермических градиентов, характерных для активных регионов [Хораи, Уэда, 1972] в Аджаро-Триалетской зоне в процессе мел-палеогенового вулканизма, верхний температурный предел устойчивости клиноптилолита в среде морской воды (200°C) должен быть достигнут на глубине 2-2,5 км. Это означает, что меловая толща, погрузившаяся в конце эоцена на глубину 4 км, не может содержать клиноптилолит мелового или эоценового возраста.

Возражения, выдвигаемые против участия гидротермальных растворов в становлении цеолититов, основаны на их значительном площадном распространении в слоистой толще, часто вне видимой связи с тектоническими нарушениями, при отсутствии или редкости прожилково-метасоматических образований. При этом не учитывается, что пласты вулканитов в толще песчаников, известняков, алевролитов сами могли оказаться проводниками гидротерм, если они смыкаются с разрывами, по которым поднимались горячие растворы.

Вблизи поверхности, когда основная движущая сила глубинных растворов - градиент между лито- и гидростатическими давлениями редуцируется, создаются условия для их растекания и включения в динамику пластовых вод.

В результате формируются стратифицированные залежи бентонитов, цеолитов и других метасоматитов, которые венчают рудно-метасоматическую колонку металлоносных районов Закавказья.

ВЫВОДЫ

1. Стратиформные месторождения высококремнистых цеолитов Закавказья не являются диагенетическими образованиями; они возникли на орогенном этапе развития региона при участии отработанных на глубине гидротермальных растворов, которые вблизи поверхности растекались по проницаемым пластам

или разгружались в олигоценовых бассейнах. Соответственно можно выделить два генетических типа цеолитов: гидротермально-диагенетический и гидротермальный.

2. В *P-T* условиях раннего диагенеза для преобразования кислого стекла в цеолиты требуются аномально высокая щелочность или наличие в стекле за-
травочных кристаллитов цеолита. Псевдоморфозы цеолитов по обрывкам стекла, являющиеся характерными для цеолитов нормально-морских толщ, не могут формироваться путем растворения стекла с поверхности. Такие структуры, по всей вероятности, формируются путем объемной реорганизации стекла, что вблизи от дневной поверхности может иметь место при участии горячих растворов.

Литература

- Авакян А.С. Цеолитовые породы Ноемберянского района Армянской ССР и перспективы их освоения. – Изв. АН АрмССР, 1973, т. 26, № 6.
- Азизбеков Ш.А., Ализаде Х.А., Хейров М.Б. Цеолитонность верхнемеловых вулканогенно-осадочных образований северо-восточного предгорья Малого Кавказа. – В кн.: Новые виды неметаллических полезных ископаемых. М.: Наука, 1975.
- Батияшвили Т.В., Гвахария Г.В. О первой находке эрионита в Грузии. – Докл. АН СССР, 1968, т. 179, № 3.
- Брек Д. Цеолитовые молекулярные ситы. М.: Мир, 1976.
- Бутузова Г.Ю. К познанию цеолитов гейландитовой группы. – Литол. и полезные ископ., 1964, № 4.
- ГамкRELИДЗЕ П.Д. История геологического развития Юго-Восточной Грузии. – В кн.: Геологическое строение и металлогения Юго-Восточной Грузии. Тбилиси: Мещниереба, 1965.
- Гвахария Г.В., Схиртладзе А.И., Батияшвили Т.В. и др. О клиноптилолитовых вулканических туфах северного склона Триалетского хребта. – Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 1.
- ГогИшВИЛИ В.Г., ГогИшВИЛИ Т.Ш., ЗулишВИЛИ Т.Г. и др. Проблемы геологии и металлогении Кавказа. Тбилиси, 1974.
- ГогИшВИЛИ В.Г., Хундадзе А.Г., Амирханова Н.Т. Гидротермальное превращение Дзегвского клиноптилолита в морденит. – В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мещниереба, 1977.
- ГогИшВИЛИ В.Г., Хундадзе А.Г., Политова Ю.В., Урушадзе В.В. Гидротермальное разложение кислых вулканических стекол и некоторые вопросы их промышленного использования. – В кн.: Продукты вулканизма как полезные ископаемые. М.: Наука, 1975.
- Грузман Э.Э., Ананов Г.М., Литанишвили В.М. Зона альпийской складчатости. – В кн.: Физические свойства осадочного покрова территории СССР. М.: Недра, 1967.
- Гузиев И.С., Михайлов А.С., Маслов С.Е. Цеолитизированные туфы бассейна р. Гейзерной (Камчатка). – Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 5.
- Икошвили Д.В. Литология олигоценовых отложений Чиатурского района: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Тбилиси, 1971.
- Карпов Г.А. Экспериментальные исследования минералообразования в геотермальных скважинах. М.: Наука, 1976.
- Каутин-Корреа Д.П., Брито-Рохас А. Цеолиты вулканогенно-осадочных пород Восточной Кубы. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 9.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов в стратифицированных формациях. – Литол. и полезные ископ., 1975, № 2.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Минеральные индикаторы геотектонических типов регионального эпигенеза и его сопряжение с метаморфизмом на континентах и океанах. – В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Недра, 1975.
- Махарадзе А.И. Об источниках и путях привноса Mn, Si, Fe, P в нижнеолигоценые отложения Западной Грузии. – Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 4.
- Михайлов А.С. Цеолитовые породы Закавказья. – Сов. геол., 1975, № 9.
- Михайлов А.С., Кринари А.И., Маслов А.И. Цеолитовые породы юга Туркмении. – Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3.
- ✓ Пашали Н.В., Акаева В.П., Ализаде Х.А., Гадиева Т.М. Пирокластические породы мезо-кайнозойских отложений Азербайджана и их вторичные преобразования. –

- В кн.: Тезисы докладов IV Всесоюзного семинара по вулканогенно-осадочному литогенезу. Южно-Сахалинск, 1974.
- Петрова В.В. Особенности цеолитообразования в условиях современного гидротермального процесса. – В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975.
- Скорнякова Н.С., Мурдмаа И.О. Литолого-фациальные типы красных глубоководных глин Тихого океана. – Литол. и полезные ископ., 1968, № 6.
- Соколова Е.А. Кубинский тип марганценосных вулканогенно-осадочных формаций. – Литол. и полезные ископ., 1974, № 3.
- Супрычев В.А. Эксталяционно-осадочные месторождения цеолитов и участие гидротермально-метасоматических процессов в их формировании (на примере миоцена Закарпатя). – Докл. АН СССР, 1977, т. 230, № 1.
- Супрычев В.А. Концентрации цеолитов осадочно-вулканогенных формаций мезозоя-кайнозоя. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 8.
- Схиртладзе Н.И., Гвахария Г.В., Багашвили Т.В. и др. Геологические условия нахождения некоторых цеолитсодержащих пород Грузии. – В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
- Тимофеев П.П., Коссовская А.Г., Шутов В.Д. и др. Новое в учении о стадиях осадочного породообразования. – Литол. и полезные ископ., 1974, № 3.
- Хамхадзе Н.И. Об источнике Mn и Si в Шимерском олигоценовом бассейне. – Труды КИМС. Сер. полезные ископ., 1969, вып. 8 (10).
- Хораи К., Уэда С. Тепловой поток в вулканических областях. – В кн.: Земная кора и верхняя мантия. М.: Мир, 1972.
- Шитовкин Н.Т., Михайлов А.С., Супрычев В.А. Юрские морденитовые породы вулканической группы Карадага (Крым). – Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 1.
- Шубладзе Р.А., Гордезиани З.М. Генезис и поисковые критерии месторождений высококремнистых цеолитов Закавказья. – Проблемы геологии Кавказа. Тбилиси: Мецниереба, 1976.
- Шуменко С.И., Тримонис Э.С. Цеолиты в отложениях Черного моря по материалам бурения "Гломар Челленджер". – В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Шербакова М.Н. Вулканогенно-осадочный литогенез по данным глубинного бурения. М.: Наука, 1974.
- Abe H., Aoki M. Experiments on the hydrothermal alteration of mordenite rocks in sodium carbonates solution, with reference to analcimization around Kuroko deposits. – Econ. Geol., 1975, vol. 70, N 4.
- Aleksiev B., Diourova E.G. On the origin of zeolite rocks. – Докл. Болг. АН, 1975, № 4.
- Boles I.R. Synthesis of analcime from natural heulandite and clinoptilolite. – Amer. Mineral., 1971, vol. 70, N 4.
- Coombes D.S., Ellis A.I., Fyfe W.S., Taylor A.M. The zeolite facies. With comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. – Geochim. et cosmochim. acta, 1959, vol. 17, N 1/2.
- Hay R.L. Zeolites and zeolite reaction in sedimentary rocks. – Geol. Soc. Amer. Bull. Spec. Pap., 1966, N 85.
- Hawkins D.B., Ray R. Experimental hydrothermal studies on rock alteration and clay mineral formation. – Geochim. et cosmochim. acta, 1963, vol. 27, N 10.
- Iijima A. Argilloceous and zeolitic alteration zones surrounding Kuroko (Black ore). Deposits in Odata district of Akita prefecture. – Mining Geol., 1972, vol. 22.
- Manson R.A., Sheppard R.A. Natural Zeolites. Their Properties, Occurrences and Uses. – Minerals Sci. and Eng., 1974, vol. 6, N 1.
- Marshall R.D. The distribution of volcanogenic glass from its ages. – Amer. Mineral., 1961, vol. 46.
- Sheppard R.A., Gude A. Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffaceous rocks of the Big Sandy formation, Mohave County, Arizona. – Geol. Surv. Prof. Pap., 1973, N 830.
- Sheppard R.A., Gude A. Diagenesis of tuffs in the Barstow formation, Mud Hills, San Bernardino County, California. – U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 1969, vol. 634.
- Suidar R.C. The genesis of phillipsite in Recent tuffs at Tels Marsh, Nevada, U.S. Japan Seminar on the Origin and Mineralogy of Sedimentary Zeolites. Tokyo, 1971.
- Utada M., Yshikawa T. Alteration zones surrounding "Kurokotype" ore deposits in Nishiazaki district – especially the analcime zone for an Indicator of expeoration of the ore deposits. – Mining Geol., 1973, vol. 23.

А.Р. ГЕПТНЕР

ОБ ИСТОЧНИКАХ КАЛИЯ В ЦЕОЛИТАХ ИСЛАНДИИ

В ряде работ указывается на значительное увеличение содержания К в измененных базальтах дна океанов [Мэтьюз, 1973; Канн, 1973; Аументо и др., 1973; Коссовская, Шутов, 1976; и др.]. Широкое распространение получила точка зрения, согласно которой К во вторичных минералах заимствуется из морской воды в процессе изменения базальтоидов на дне океана при низких температурах. В то же время хорошо известно, что в результате циркуляции по трещинам нагретой в высоком тепловом потоке морской воды происходит интенсивное преобразование базальтовых пород океанского ложа, сопровождающееся выносом K_2O и привносом Na_2O [Melson et al., 1968; Bonatti et al., 1975; Аументо и др., 1973]. Исследования, проведенные в Исландии, позволили прийти к выводу, что обогащение гидротермально-измененных пород К возникает в результате воздействия нагретой морской воды на толщи низкощелочных базальтов, интенсивного натриевого метасоматоза в сильно нагретых зонах и выноса К в зоны более низких температур. Цеолиты наряду с глинистыми минералами являются очень хорошими индикаторами, чутко реагирующими на поступление в зоны измененных пород с термальными флюидами К и позволяющими поэтому устанавливать присутствие морских вод в древних гидротермальных системах.

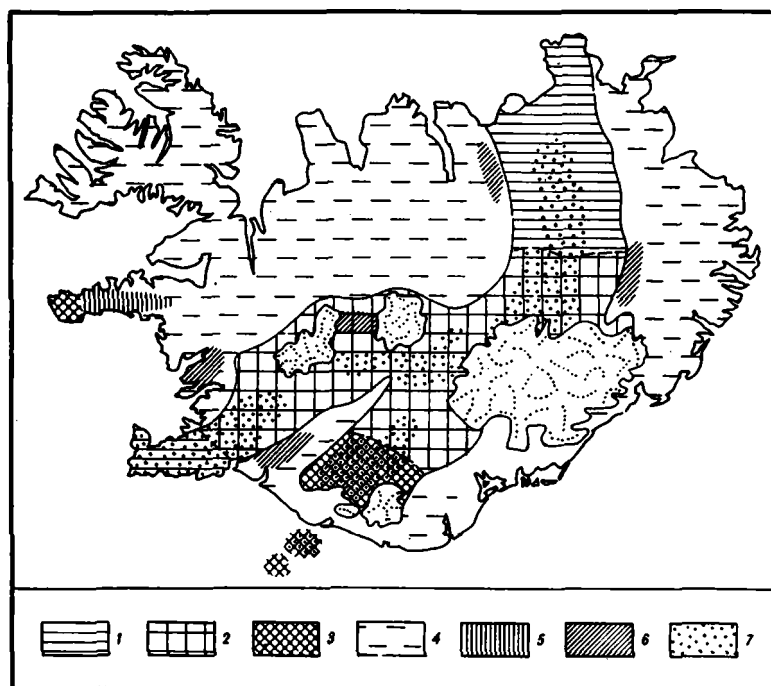


Рис. 1. Схема распространения различных типов пород и гидротерм Исландии (составлена с использованием материалов В.Н. Кононова и Б.Г. Поляка [1977] и А.И. Полякова [1978])

Типы пород: 1 - низкощелочные толеиты океанического типа, 2 - кварцевые и оливиновые толеиты, 3 - щелочные оливиновые толеиты; типы гидротерм: 4 - азотные флюиды, 5 - углекислые, 6 - азотно-углекислые, 7 - водородные

Таблица 1

Химический состав гидротерм Исландии (мг/л) *

Параметры и компоненты	Гидротермы инфильтрационные			
	низкотемпературные		высокотемпературные	
	Лаугаланд, источник	Рейкхольт, скважина	Гейзер	Наумафьял, скважина
T°, C	77	99	84	268
pH	9,7	9,4	8,7	7,1
SiO ₂	123,6	197	509	591
Ca ⁺⁺	2,0	0,8	0,8	1,1
Mg ⁺⁺	0,1	0,5	0,03	0,03
Na ⁺	58,0	70,5	209	133
K ⁺	1,0	3,3	22	28
Cl ⁻	13,2	32,2	122	20
SO ₄	31,4	51,8	114	62
Общая минерализация	290,0	411,0	1133	822
Ca/Mg	20,0	1,6	26,6	36,6
Na/K	58,0	21,4	9,5	4,75
Na/Cl	4,4	2,2	1,7	6,6

* [Amason, Tomasson, 1970; Björnsson et al., 1972; Sigvaldasson, 1966].

исследователей 5–8% [Thorarinsson, 1967] и 4% [Sigurdsson, 1970]; есть основания полагать, что она может оказаться еще ниже. Все рассматриваемые здесь цеолиты отобраны из толщ базальтов в районах, удаленных от проявлений кислого вулканизма.

Характерной особенностью геологического строения Исландии является широкое развитие гидротермально-измененных пород. Гидротермально-измененные зоны охватывают мощные толщи и распространяются на многие десятки километров от современных очагов разгрузки термальных вод. Большие объемы измененных пород возникли в результате воздействия на них подогретых пластовых подземных вод. Породы, подвергшиеся региональному гидротермальному метаморфизму, в вертикальном разрезе четко разделяются на две зоны: верхнюю монтмориллонит-цеолитовую и нижнюю хлорит-эпидотовую. Смена минеральных ассоциаций монтмориллонит-цеолитовой зоны вниз происходит постепенно, поэтому на определенном уровне может быть выделена еще и третья переходная зона, где наряду с монтмориллонитом встречается хлорит и появляется пренит [Tomasson, Kristmannsdottir, 1972]. Эти зоны и характерные для них минеральные ассоциации показаны на рис. 2.

Состав современных термальных вод и распределение их различных типов на территории Исландии подробно изучено В.И. Кононовым и Б.Г. Поляком [1977]. По их мнению, формирование водородных и азотно-углекислых терм обусловлено присутствием нагретого магматическим теплом флюида, несущего

Гидротермы инфильтрационные с подтоком морских вод		Гидротермы с морской водой				Морская вода
Селтьяр-нарнес, скважина	Кризувик, скважина	Ньярдви-курхейди, скважина	Рейкья-нес, скв. 8	Рейкья-нес, скв. 2	Рейкьянес, морской гейзер	
83	100	30	253	190	99	20
8,9	8,0	-	5,73	7,2	6,2	7,6
110	500	76	477	374	544	3
60,8	3,2	3776	1654	1915	2260	386
0,04	2,9	24	21	8	123	1282
271,5	485	9170	8450	11380	14325	10520
5,9	58	359	1260	1607	1670	416
426	658	20070	17900	21610	29100	19800
105,2	120	1535	141	60	206	2640
1111	1928	36576	31032	38200	52160	
1520,0	1,1	157,3	78,7	239,3	18,3	0,3
46,0	8,4	25,54	6,7	7,0	8,5	25,2
0,63	0,73	0,45	0,47	0,52	0,49	0,53

газы глубинного происхождения. Формирование азотных терм считается результатом глубокой инфильтрации метеорных вод и нагревания их в фоновом геотермальном поле, обычно вне заметного влияния магматических и метаморфических процессов (см. рис. 1).

Хорошо известны современные гидротермальные системы Исландии с морской водой [Björnsson et al., 1972]. Изучение взаимодействия морских терм Исландии с толщами базальтовых пород позволяет получить интересные данные о некоторых особенностях гидротермального процесса, протекающего в условиях, сходных с гидротермальным изменением пород дна океана. Морские воды, вовлеченные в гидротермальный процесс, сильно изменяют солевой состав гидротерм и определяют некоторые особенности минералообразования и состава вторичных минералов. Однако необходимо подчеркнуть, что отмеченный выше характер вертикальной зональности измененных пород остается общим для пресных и морских терм.

Химический состав морской воды, низко- и высокотемпературных пресных гидротерм и гидротерм с подтоком морской воды приведен в табл. 1. Увеличение содержания Na, K, Ca, Mg, SO_4 и Cl в термах с морской водой по сравнению с термами, питающимися пресными поверхностными водами, обусловлено в какой-то мере более высоким содержанием этих элементов в морской воде. Вместе с тем из приведенных данных видно, что по сравнению с холодной морской водой в высокотемпературных термах по-ова Рейкьянес увеличи-

Таблица 2

Химический состав цеолитов (%), монтмориллонитов и монтмориллонит-цеолит-опалового

Компоненты	Цеолиты						
	73400	73261	7346	7358	4233	73133	4233
					508		756
SiO ₂	47,46	46,41	47,35	48,59	45,90	70,52	57,43
TiO ₂	-	0,17	-	-	-	-	0,08
Al ₂ O ₃	19,36	18,76	18,90	14,56	24,74	10,49	12,33
Fe ₂ O ₃	0,57	1,47	1,17	0,21	1,21	0,27	1,21
FeO	0,13	0,23	0,10	-	0,17	0,13	0,48
MnO	-	0,01	-	0,01	-	-	0,01
CaO	8,89	9,24	9,85	12,89	11,04	5,61	8,06
MgO	0,08	0,69	0,13	-	-	0,08	2,37
Na ₂ O	1,24	0,47	0,71	1,40	4,16	0,28	0,32
K ₂ O	1,26	1,47	1,05	1,13	0,10	0,15	0,27
H ₂ O ⁺	14,38	15,96	14,88	9,20	0,60	9,59	12,21
H ₂ O ⁻	6,49	5,65	5,41	7,87	12,19	2,66	4,38
CO ₂	-	-	-	4,38	0,38	-	-
C	-	0,10	-	-	0,05	-	0,46
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0,02
Сумма	99,86	100,63	99,55	100,24	100,54	99,78	99,63

Примечание. 73400 - Северо-Западная Исландия, субаэральные лавы; 73261, 7346, 7358 - Южная Исландия, подушечные лавы, гиадокластиты; 7346, 7358 - Южная Исландия, подушечные лавы, гиадокластиты; 4233/508 - Западная Исландия, субаэральные лавы; 73133 - Восточная Исландия, субаэральные лавы и вулканогенные отложения; 4233/756 - Западная Исландия, вулканогенные отложения; 4233/306 - Западная Исландия, субаэральные лавы; 73192 - Южная Исландия, субаэральные лавы; 73223 - Южная

вается содержание Na, K, Ca, Cl и падает содержание Mg, SO₄. Имеющиеся сейчас данные показывают, что это явление связано с взаимодействием подогретых морских вод и вмещающих базальтовых пород. Так, например, уменьшение содержания SO₄ связано с образованием ангидрита. Концентрация Ca и Mg регулируется ионным обменом с монтмориллонитом и хлоритами. Важно обратить внимание на то, что хотя Ca мобилизуется еще и для образования ангидрита, пренита, эпидота, содержание его в морских термах в 4-6 раз больше, чем в морской воде, и в 100 и 1000 раз больше, чем в пресной. Соотношение Na/Cl в морских термах несколько ниже, чем в море. Это объясняется тем, что при гидротермальном изменении пород Na мобилизуется для образования альбита, цеолитов, монтмориллонита, но, несмотря на это, в морских термах его значительно больше, чем в пресных. В то же время в высокотемпературных морских растворах, поступающих с больших глубин, количество K по отношению к холодной морской воде увеличивается в 3-4 раза, а по сравнению с пресными термами - более чем в 50 раз.

Основываясь на этих соотношениях, можно утверждать, что увеличение общей концентрации растворенных веществ в морской воде в процессе ее нагревания и вскипания может обеспечить не более чем 30%-ный прирост солей, растворенных в холодной морской воде. Гораздо больше вещества поступает в раствор в результате интенсивных процессов метасоматоза, протекающих в сильно нагретых толщах базальтовых вулканитов, промываемых морской водой. Для п-ова Рейкьянес эта зона, по данным бурения, прослеживается на глубину около 2 км, причем в нижней тысяче метров вскрыто 10 мощных водоносных горизонтов. Есть все основания полагать, что зона конвективного водооб-

Цеолиты		Монтмориллониты				Цемент		
	4233	73192	73223	4233	4233	7372	70165a	4233
	306			41	75			62
	43,79	42,29	35,52	39,98	37,46	53,09	43,74	41,34
-	-	2,63	3,82	0,68	2,75	1,21	1,37	-
24,92	10,29	6,92	19,61	9,57	16,67	11,30	23,66	
1,32	12,69	21,26	9,87	13,30	5,67	12,14	2,99	
0,39	0,99	0,35	2,77	2,15	1,94	1,38	0,14	
0,01	0,08	0,38	0,11	0,21	0,05	0,28	0,06	
11,29	3,28	3,55	1,90	5,31	2,86	6,01	10,19	
0,09	8,38	7,74	4,36	7,28	2,28	6,55	2,27	
3,98	0,57	2,07	0,07	0,43	5,36	1,29	4,76	
0,29	1,55	1,76	0,15	0,29	5,29	1,02	0,34	
12,20	5,20	4,90	7,62	7,45	2,48	6,94	10,68	
1,83	11,06	10,28	12,36	13,22	1,86	7,74	2,85	
0,08	-	-	-	-	-	0,14	0,86	
-	0,07	0,06	-	0,02	0,08	0,09	-	
-	0,58	0,90	0,06	0,11	0,73	0,69	0,01	
100,19	99,59	99,51	99,54	99,55	99,57	100,68	100,15	

Исландия, гналоклоститы; 4233/41 - Северная Исландия, субаэральные лавы; 4233/75 - Северная Исландия, гналоклоститы; 7372 - Южная Исландия, тиллит; 70165a - Северная Исландия, гналоклоститы; 4233/62 - Северная Исландия, вулканогенно-терригенные отложения. Все анализы выполнены в лаборатории Геологического института АН СССР.

мена охватывает толщи на глубину до 3 км [Böðvarsson, 1961], а может быть, и более.

Современное подтягивание океанической воды в гидротермальные системы известно для ряда прибрежных районов Исландии [Виноградов и др., 1974; Кононов, Поляк, 1977]. Минералогические исследования показывают, что гидротермально-измененные базальты в этих районах нередко содержат K_2O намного больше, чем свежие. Так, для района морских терм п-ова Рейкьянес в верхней зоне гидротермально-измененных пород установлено увеличение содержания K_2O в 7 раз по сравнению со свежими породами [Tomasson, Kristmannsdottir, 1972]. Значительное обогащение K_2O измененных базальтовых толщ известно и в других прибрежных районах Исландии, где также можно предполагать участие морских вод в гидротермальных системах (см. табл. 1).

В толщах разного возраста (от миоцена до плейстоцена) и генезиса (лавы, разнообразных вулканокласты, морские, пресноводные и ледниковые отложения) в пределах монтмориллонит-цеолитовой зоны выдерживается такая последовательность образования вторичных минералов: палагонит (только там, где есть базальтовое сидеромелановое стекло), монтмориллонит, цеолиты, опал, кальцит. Монтмориллонит обычно развит в виде каемок, иногда с отчетливо выраженной коллоидальной структурой вокруг обломков разного состава и происхождения; он также выполняет трещинки и пустоты в породах. Цеолиты присутствуют в пустотах лав, в цементе разнообразных обломочных пород и образуют иногда довольно мощные и протяженные жилы, секущие отложения разного генезиса. Центральные части пор нередко остаются пустыми или заполняются опалом и кальцитом. Жилки кальцита секут все ранее образовавшиеся вторичные минералы.

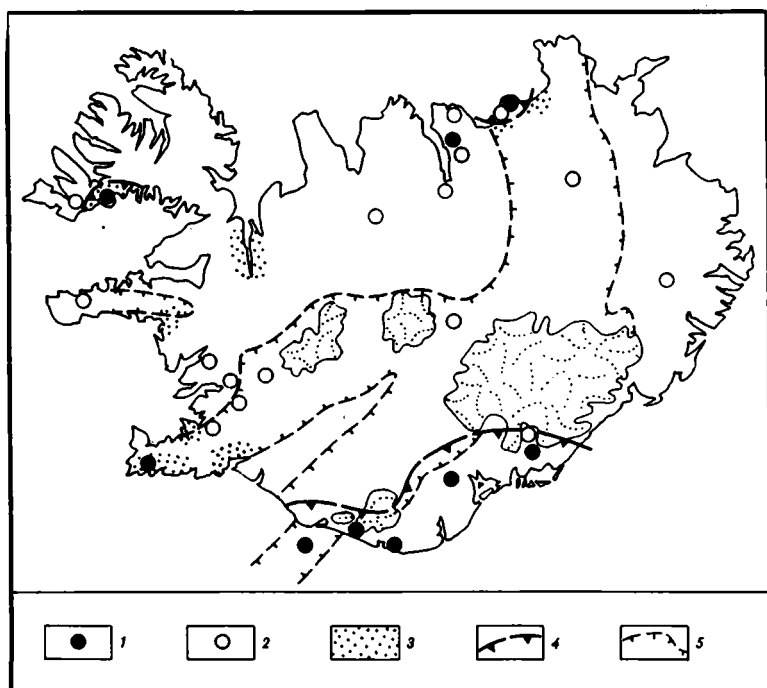


Рис. 3. Современные и древние области подтока морских вод в термальные системы Исландии

Цеолиты и монтмориллониты с содержанием K_2O : 1 - $>>0,3-0,4\%$, 2 - $< 0,3-0,4\%$; 3 - современные области подтока морских вод в термальные системы; 4 - древние области подтока морских вод в термальные системы; 5 - плейстоценовая и современная область активного вулканизма

Интенсивность аутигенного минералообразования, в том числе и образования цеолитов, прямо зависит от пористости и проницаемости пород. Наиболее крупные скопления цеолитов, монтмориллонита, кальцита встречаются в газовых пустотах лав, в грубообломочных туфах, брекчиях, вулканогенно-осадочных породах и в жилах. Тонкозернистые, слабопроницаемые породы содержат очень небольшое количество аутигенных минералов.

Изучение особенностей распространения цеолитов, монтмориллонита и кальцита и характера их взаимоотношения с вмещающими породами разного генезиса и состава показало, что они формировались в процессе выпадения минеральных веществ из гидротермальных растворов, нередко при очень незначительном изменении вмещающих их пород. Поэтому можно думать, что компоненты, необходимые для образования комплекса вторичных минералов верхней зоны гидротермального метаморфизма, в том числе и цеолитов, в значительной степени заимствовались из более глубоких и сильнее прогретых горизонтов, где породы оказываются значительно измененными. Так, в зоне сильного прогрева и интенсивной циркуляции вод п-ова Рейкьянес от 50 до 80% исходного состава пород замещено глинистыми минералами, цеолитами, прени-том, эпидотом, кальцитом, кварцем [Kristmannsdottir, 1976]. Количественно преобладают глинистые минералы, судя по данным химического анализа, обогащенные Fe и Mg.

Сопоставление данных химического анализа некоторых цеолитов, отобранных из гидротермально-измененных пород в разных районах Исландии, приведено в табл. 2. Сравнение содержания K_2O в цеолитах и вмещающих их породах показывает, что в цеолитах оно нередко значительно выше, чем можно ожидать при метасоматическом замещении ими базальтовых пород. В некоторых

случаях увеличение содержания K_2O в измененных базальтах настолько велико, что это отчетливо устанавливается даже при валовом анализе всех вторичных минералов. Так, например, комплекс вторичных минералов (монтмориллонит, цеолит, опал) в подушечных базальтах и подстилающих их морских отложениях бухты Брейдавик на севере Исландии содержит K_2O в 2 раза больше по сравнению с тем количеством, которое установлено в самих базальтах, а также цеолитах и монтмориллонитах из морской же толщи, расположенной в нескольких километрах юго-западнее (табл. 2).

Силикатный анализ цемента гидротермально-измененных ледниковых отложений самой нижней части известного разреза Свинафедл на юге Исландии (вторичные минералы выполняют пустоты и секущие жилы) показал, что здесь в состав комплекса вторичных минералов (глинистые минералы, цеолиты и опал) входит более 5% K_2O . В том же разрезе цеолиты и монтмориллониты из залегающих выше озерных отложений и прорезающих их даек базальтов содержат в 10 раз меньше K_2O .

При бурении на шельфе к югу от Исландии в цементе вулканогенно-осадочных пород также установлено обогащение К цеолитов и отмечено присутствие филлипсита (5,8% K_2O), в котором содержание Ва достигает 1% [Alexandersson, 1970]. В толщах разнообразных базальтовых пород п-ова Рейкьянес, переработанных морскими термами, повсеместно отмечены калиевые полевые шпаты, особенно часто встречающиеся в верхней зоне гидротермального изменения [Tomasson, Kristmannsdottir, 1972]. В цементе некоторых пород, где цеолиты обогащены К, в шлифах и по данным рентгеновского анализа устанавливается присутствие доломита. Важно отметить существование для цеолитов и монтмориллонитов четкой корреляции увеличения или уменьшения содержания K_2O по сравнению с фоновым содержанием во вмещающих базальтах.

Анализируя распределение цеолитов и монтмориллонитов с различным содержанием K_2O , легко обнаружить, что минералы, в которых его содержание значительно превышает фоновое в базальтах, встречаются только в прибрежной зоне острова (рис. 3). Очевидно, это можно рассматривать как указание на проникновение морских вод в древние гидротермальные системы, которые по своему характеру были сходны с современными на п-ове Рейкьянес.

Сопоставление химического состава пресных и морских терм и холодной морской воды с данными о минеральном составе различных зон гидротермально-измененных базальтовых пород позволяет считать, что влияние солевого состава морской воды при достаточно высоких температурах в процессе гидротермального изменения базальтоидов определяется интенсивно протекающим натриевым метасоматозом и одновременным высвобождением из пород К. Наиболее вероятным представляется, что обогащение К цеолитов, так же как и монтмориллонитов, а в ряде случаев и возникновение калиевого полевого шпата происходит в основном за счет выщелачивания К из больших объемов сильно подогретых пород и выноса его в более холодные зоны гидротермальных систем. Как уже указывалось, К исходной морской воды при этом играет незначительную роль. Низкое содержание К в цеолитах, образовавшихся при гидротермальном преобразовании базальтов за пределами указанных районов на большей части территории Исландии, в том числе и в современной вулканической зоне, не дает оснований связывать обогащение вторичных минералов этим элементом с поступлением его из глубинных зон с магматическими флюидами.

Таким образом, наиболее вероятно, что обогащение К вторичных минералов в Исландии происходит в результате переработки низкотемпературных базальтов сильно нагретыми морскими водами и извлечения его из пород в процессе натриевого метасоматоза и последующей аккумуляции в цеолитах и смектитах на низкотемпературных уровнях гидротермального процесса. Главную роль при этом играют высокая температура морских вод, хорошая проницаемость пород и большие объемы промываемых толщ базальтоидов.

Литература

- Аументо Ф., Ланкаревик Б.Д., Росс Д.И. Геология Срединно-Атлантического хребта (профиль Гудзон, 45° с.ш.). – В кн.: Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973.
- Виноградов В.И., Кононов В.И., Поляк Б.Г. Изотопный состав серы в термопроявлениях Исландии. – Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 1.
- Канн Дж.Р. Петрология пород основания хребта Пальмер в северо-восточной части Атлантического океана. – В кн.: Петрология восточной части Атлантического океана. М.: Мир, 1973.
- Кононов В.И., Поляк Б.Г. Геотермальная активность. – В кн.: Исландия и срединно-океанический хребет: Глубинное строение, сейсмичность, геотермия. М.: Наука, 1977.
- Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Типы регионального эпигенеза и начального метаморфизма и их связь с тектонической обстановкой на материках и в океанах. – Геотектоника, 1976, № 2.
- Мэтьюс Д.Х. Измененные базальты банки Суоллу и Западных подводных гор в северо-восточной части Атлантического океана. – В кн.: Петрология изверженных и метаморфических пород дна океана. М.: Мир, 1973.
- Поляков А.И. Химический состав магматических пород. – В кн.: Исландия и срединно-океанический хребет: Геохимия. М.: Наука, 1978.
- Alexandersson T. The sedimentary xenoliths from Surtsey: Marine sediments lithified on the sea-floor. A preliminary report. – Surtsey Res. Prog. Rept., 1970, vol. 5.
- Arnason B., Tomasson I. Deuterium and chloride in geothermal studies in Iceland. – In: Geothermics: U.N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa, 1970, vol. 2, pt 2.
- Björnsson S., Arnorsson S., Tomasson J. Economic evaluation of Reykjanes thermal brine area. Iceland. – Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 1972, vol. 56, N 12.
- Böðvarsson G. Physical characteristics of natural heat resources in Iceland. – In: U.N. Conf. New Sources Energy. Rome, 1961.
- Bonatti E., Honnorez I., Krist P., Radicati F. Metagabros from the Mid-Atlantic Ridge at 06°N: contact-hydrothermal-dynamic metamorphism beneath the axial valley. – J. Geol., 1975, vol. 83.
- Kristmannsdóttir H. Types of Clay Minerals in Hydrothermally altered Basaltic Rocks. Reykjavik: Iökull, 1976, vol. 26.
- Melson W.G., Thomson G., van Andel T.H. Volcanism and metamorphism in the Mid-Atlantic Ridge, 22°N Latitude. – J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, N 18.
- Sigurdsson H. The petrology and chemistry of the Setberg volcanic region of the intermediate and acid rocks of Iceland: Ph. D. Thesis. Durham. Univ., 1970.
- Sigvaldasson G.E. Chemistry of thermal waters and gases in Iceland. – Bull. volcanol., 1966, vol. 29.
- Thorarinnsson S. Some problems of volcanism in Iceland. – Geol. Rdsch., 1967, Bd 57, N 1.
- Tomasson I., Kristmannsdóttir H. High temperature alteration minerals and thermal brines. – Reykjanes, Iceland Contrib. Mineral and Petrol., 1972, vol. 35.
- Walker G.P.L. Zeolite zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of eastern Iceland. – J. Geol., 1960, vol. 68.

УДК 549.67:552.52:551.35

О.С. ЛОМОВА, А.Л. ДМИТРИК, А.Л. СОКОЛОВА

О КЛИНОПТИЛОЛИТ-ПАЛЫГОРСКИТОВОЙ АССОЦИАЦИИ В ОКЕАНСКИХ ОСАДКАХ

В эоцен-меловых отложениях Тихого океана и Африканской окраины Атлантического в ряде районов широко развит характерный парагенез клиноптилолита и палыгорскита, приуроченный к разным типам пелагических осадков – глинам, глинисто-кремнистым и карбонатно-глинистым породам. Мы приводим описание данного парагенеза в разных литологических типах пород по скважинам, пробуренным судном "Гломар Челленджер", – 163 (рейс 16), 164 (рейс 17), 196 (рейс 20) в Тихом океане и скв. 367 в Атлантическом (таблица).

№ обр.	Рейс, скважина, керн, секция	Глубина от уровня моря, м	Возраст	Порода	Район
55	16-163-21-3	219,5	Кампан	Нанопланктон-фораминиферный мел	Тихий океан. Абиссальная равнина между разломными зонами Кларион и Клиппертон
3а	17-164-10-3		"	Глинисто-цеолитовая	Тихий океан. Западнее разлома Кларион
29	20-196-2-2	106	"	То же	Тихий океан. Абиссальная равнина восточнее Идзу-Бонинского разлома
9	41-367-9-1	332	Эоцен	"	Атлантический океан. Абиссальная равнина у подножия континентального склона Африки.
14	41-367-14-3	382	Нижний эоцен	Кремнисто-цеолитовая	Бассейн островов Зеленого Мыса

Выбор скважин обусловлен, с одной стороны, наибольшей представительностью фактического материала, с другой – отражением в разрезах и образцах наиболее выразительных черт клиноптилолит-пальгорскитовой ассоциации. Образцы из кернов скважин рейсов 16, 17 и 20 получены из Национального научного фонда США, из керна скв. 367 предоставлены для изучения участником рейса 41 "Гломар Челленджера" В.В.Еремеевым.

Раннеэоценовая кремнисто-цеолитовая глина из керна скв. 367 (см. таблицу, обр. 14) представляет собой серовато-зеленую глину с редкими белыми обломками измененного туфа размером до 0,5×0,5 см. Под микроскопом структура породы алевро-пелитовая, участками органогенная. Текстура слабослоистая за счет чередования слоев, обогащенных соответственно цеолитом или глинистыми минералами. Биогенные компоненты представлены радиоляриями, иногда с раскристаллизованными панцирями, и длинными лентовидными водорослями из диатомовых. В пустотах от растворенных панцирей наблюдаются крупные (до 0,2 мм) кристаллы цеолитов или колломорфные выделения монтмориллонитового минерала. Терригенные компоненты представлены незначительным количеством кварца и полевых шпатов. В иммерсионных препаратах из фракции >10 мкм основным компонентом является клиноптилолит таблитчатого габитуса, часто с хорошо выраженными гранями призмы и бипирамиды. Таблитчатые кристаллы клиноптилолита часто корродированы; более короткие грани, перпендикулярные к 010, имеют ступенчатый или зезубренный облик. Наблюдаются сростки клиноптилолита и кристобалитовых шаровидных агрегатов; преобладают чистые, хорошо окристаллизованные индивиды. До 15% от фракции составляют желто-коричневые вулканические стекла с $n = 1,56-1,60$. Кислые стекла более редки. Из рудных пирит и магнетит составляют 2-3%.

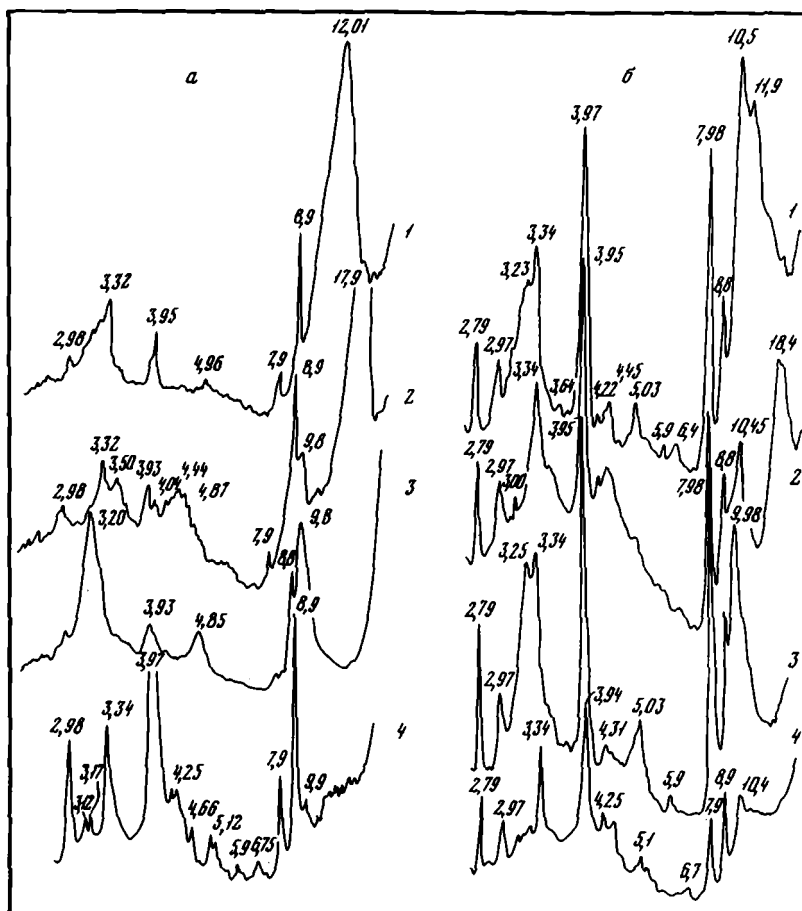


Рис. 1. Дифрактограммы ориентированных препаратов фракций <10 мкм из пород скв. 367

а - кремнисто-клиноптилолитовой (обр. 14); б - клиноптилолит-пальгоровской (обр. 9).

Фракции: 1 - воздушно-сухая, 2 - насыщенная глицерином, 3 - прокаленная при 550°C , 4 - обработанная 10%-ной HCl

Дифрактометрическим анализом во фракции <10 мкм идентифицируется клиноптилолит по четким характерным рефлексам 3,95; 7,9 и 8,9 Å, причем первые два рефлекса наиболее интенсивны и типичны для клиноптилолита [Mumpton, 1960; Hawkins, 1967; Сендеров, Хитаров, 1970]. Интенсивность всех рефлексов клиноптилолита при термобработке значительно падает (рис. 1, а). Монтмориллонит с $d_{(001)} = 12$ Å в воздушно-сухом образце и 17,9 Å при насыщении глицерином. Рефлекс 4,04 Å, связанный с кристобалитом, проявляется только в насыщенном состоянии. Обработка фракции 10%-ной HCl с нагреванием на водяной бане в течение 1 ч приводит к разрушению структуры монтмориллонита, что позволяет отнести его к океаническому Fe-монтмориллониту [Коссовская и др., 1975]. Клиноптилолит при солянокислой обработке устойчив.

В суспензии фракции <10 мкм под электронным микроскопом преобладают распушенные тонкоигольчатые агрегаты монтмориллонита. Под сканирующим электронным микроскопом видны скопления мелких кристаллов клиноптилолита с кристобалитовыми пластинчато-сфероидальными агрегатами - леписферами. Иногда эти агрегаты как бы врастают в грани кристаллов клиноптилолита или разрушают их, однако они, скорее всего, захвачены клиноптилопи-

том в процессе роста (рис. 2, 1)¹. Раскристаллизованные панцири радиолярий и диатомей инкрустированы иногда друзами кристаллов клиноптилолита с совершенными гранями (рис. 2, 2). Глинистые агрегаты очень редки и представляют собой реликтовые чешуйчатые обломки замещенных смектитом стекол или колломорфные обособления. Создается впечатление, что мелкокристаллический цеолит-кристобалитовый агрегат формируется по тонковитрическому материалу, более крупные частицы которого замещались смектитами и палагонитом. Друзы крупных идиоморфных индивидов клиноптилолита кристаллизовались в камерах организмов за счет пересыщенных кремнеземом щелочных растворов, в которых меньшее содержание катионов K^+ , Na^+ и реакционноспособного Al^{3+} чем в интерстициях между обломками стекол, приводило к более замедленному росту крупных кристаллов [Сендеров, Хитаров, 1970].

Эоценовая цеолит-пальгорскитовая порода (см. таблицу, обр. 9) макроскопически почти не отличается от кремнисто-цеолитовой, разве только более восковидным блеском на плоскостях среза. Под микроскопом структура ее игольчато-пелитоморфная, текстура слабослоистая, с элементами блоковой, наблюдаемой только с анализатором. Без анализатора видны четкие таблички клиноптилолитов и колломорфные обособления желтовато-зеленого смектита с $n > 1,54$. Основная глинистая масса интерферирует в серых тонах и по оптическим показателям идентична палыгорскиту. В участках реликтовых пор от панцирей диатомей кристаллы клиноптилолита, так же как и в обр. 9, более крупные, только сами панцири полностью растворены. В иммерсионных препаратах доминируют удлиненные призмочки без головок (граней бипирамиды) и более широкие таблички с изъеденными гранями, часто в неотделимом сростании с глинистыми агрегатами. Присутствуют желтовато-коричневые, в разной степени замещенные палыгорскит-монтмориллонитовым агрегатом стекла и очень редко — оскольчатые и неизмененные кислые стекла, а также корродированные лейсточки плагиоклазов, близких к андезину. Значительно больше, чем в обр. 9, наблюдается мелких (не более 20 мкм) кубоктаэдров пирита и магнетита, слагающих всю тяжелую фракцию породы (5,7 вес.%).

Рентгеновский анализ показал довольно высокое содержание палыгорскита (см. рис. 1, 2). Основные его рефлексы с $d_x = 10,5$ и $6,4 \text{ \AA}$ не изменяются при насыщении глицерином, а при термообработке сжимаются до $9,8 \text{ \AA}$. Присутствует смектит, аналогичный отмеченному в обр. 9. Клиноптилолит очень своеобразен по дифрактометрическим данным. Наблюдается как бы инверсия интенсивностей его основных рефлексов $7,9$ и $8,9 \text{ \AA}$, сохраняющихся и при насыщении и при прокаливании. Однако заметно, что термостойкость клиноптилолита, ассоциирующего с палыгорскитом, более высокая. При обработке 10%-ной HCl разрушается смектит и резко уменьшаются интенсивности рефлексов клиноптилолита в обр. 9, что, вероятно, связано с его меньшей устойчивостью в солянокислой среде. Эти наблюдаемые различия, скорее всего, объясняются позднейшей перекристаллизацией клиноптилолита в более высококремнистые и термоустойчивые разновидности с изменением морфологии кристаллов, что особенно отчетливо заметно под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) (рис. 3, 1, 2).

Поверхность породы сложена чешуйчатым волокнистым палыгорскитовым агрегатом, в который погружены ступенчатые таблички и призмы кристаллов клиноптилолита, пирамидальные головки и грани которых часто разрушены. Отчетливо видно реакционное взаимодействие кристаллов клиноптилолита и волокон палыгорскита с метасоматическим ростом последних. Наряду с этими разрушенными кристаллами присутствуют характерные скелетные формы цеолитов, а также хорошо окристаллизованные неизмененные таблички с формами 100 и 006. В суспензии фракции $< 10 \text{ мкм}$ наблюдаются длинные изолированные кристаллы палыгорскита, свойственные хомогенному генетическому типу, редкие сноповидные агрегаты метасоматического палыгорскита [Коссовская и др., 1975;

¹

Рис. 2, 3, 4, 6 помещены в конце книги.

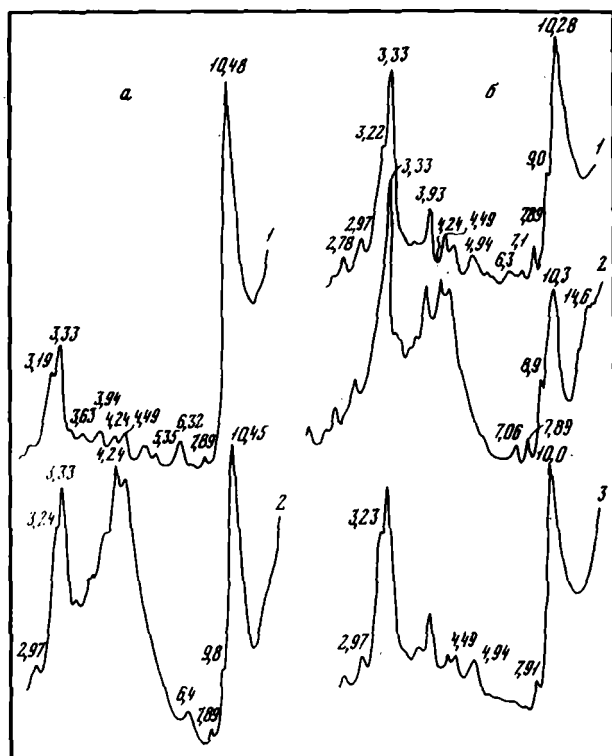


Рис. 5. Дифрактограммы фракций <10 мкм осадков Тихого океана; клиноптилолит-пальгорскитовая глина (обр. 29): а - светлый материал, б - темный материал.

Фракции: 1 - воздушно-сухая, 2 - насыщенная глицерином, 3 - прокаленная при 550°C

Ломова, 1979], а также более тонкие и мелкие иголки, принадлежащие, возможно, Fe-монтмориллониту (рис. 4, 2).

Глинисто-цеолитовые меловые отложения Тихого океана, вскрытые скв. 164, 165, 166 и др., представляют собой исключительно тонкодисперсные слаболигифицированные темно-коричневые однородные либо пятнисто-полосчатые

породы. В обр. 29 и 3а (см. таблицу) эта своеобразная текстура отчетлива (рис. 4, 1) и напоминает текстуры, возникающие при диффузионных процессах в тонкодисперсных и коллоидных средах, например кольца Лизеанга.

Под микроскопом темные и светлые слои и обособления, несмотря на довольно различную окраску, по структуре отличаются слабо. Более интенсивный желто-коричневый цвет темных участков обусловлен присутствием рентгено-аморфных гидроокислов Fe и Mn.

Клиноптилолиты представлены мелкими прозрачными таблитчатыми разноориентированными кристаллами. В иммерсионных препаратах видно, что таблечки клиноптилолита находятся часто в неразделимых сростках с агрегатами пальгорскита и корродированы, как это наблюдалось в обр. 9 (Восточная Атлантика). Во фракции >10 мкм, составляющей 12% от обр. 29, отмечаются желтые и светло-коричневые вулканические стекла с показателем преломления в интервале 1,548–1,601, соответствующем лейцититрахитовому и базальтовому составу тефры. Присутствуют вулканогенные, хорошо окристаллизованные или слегка оплавленные ромбические пироксены и четкие лейсточки плагиоклазов. В препаратах из более темных участков породы состав слабо измененных плагиоклазов размером 10–15 мкм по замерам углов симметричного погасания альбитовых двойников ($010:N_g$), равных $12\text{--}14^{\circ}$, и показателю преломления ($N_g' - 1,575 \pm 0,002$) близок к битовниту. В более светлых участках преобладают мелкие (до 5–10 мкм) лейсточки плагиоклазов, измененных по периферии.

Дифрактометрическим анализом во фракции <10 мкм светлых участков обр. 29 (рис. 5, а) обнаружено преобладание пальгорскита с $d = 10,48$ и $6,32$ Å. Клиноптилолит идентифицируется по довольно слабым рефлексам – 7,89 и 8,9 Å. Рефлексы 4,25 и 3,24 Å связаны с полевыми шпатами и кварцем.

Смектитовая фаза почти отсутствует. Во фракции <10 мкм из темного участка наблюдается ступенчатый рефлекс в области $10,28\text{--}11,6$ Å. По всей видимости, гидрослюдистые пакеты в монтмориллонит-гидрослюдистом смешаннослойном минерале маскируют рефлекс $d_{010} = 10,4$ Å пальгорскита.

(При насыщении образца этот минерал проявляется размытым широким рефлексом. (14,6–18 Å). По сравнению со светлыми участками в темных значительно больше клиноптилолита; во всяком случае рефлексы его более интенсивны (см. рис. 5, б). В некоторых образцах наблюдается инверсия интенсивностей рефлексов клиноптилолита, что отмечалось для эоценовых глин Восточной Атлантики (обр. 9 и 11), однако это явление не повсеместно. Дж. Матти с соавторами [Matti et al., 1973] приводят порошкограмму клиноптилолита из скв. 196, в которой интенсивности $d = 9,0$ и $7,9$ Å одинаковы. Это может быть связано с изменением морфологии кристаллов клиноптилолита при изменении его катионного состава, происходящего без нарушения структуры, и с различной ориентацией частиц в процессе приготовления ориентированных препаратов. Дифрактометрическая картина обр. 3а в целом аналогична таковой для обр. 29.

Под электронным микроскопом суспензия фракции <10 мкм обр. 29, 3а и ряда других из той же толщи сложена войлокоподобным агрегатом с длинными кристаллами, свойственными хемогенно-гидротермальному и хемогенно-эвапоритовому генетическим типам палыгорскита (см. рис. 4, 3, 4). Под сканирующим электронным микроскопом отчетливо видно, что волокнистые кристаллы палыгорскита корродируют ступенчато-таблитчатые кристаллы клиноптилолита (рис. 6, 1) или формируют бахромчатые агрегаты и скопления длинных нитевидных кристаллов в интерстиционном пространстве (рис. 6, 2). Последний морфологический тип, по всей вероятности, соответствует палыгорскиту, кристаллизующемуся непосредственно из поровых растворов, в то время как первые два типа обусловлены метасоматическим замещением метастабильных цеолитов и смектитов.

Образец 55 из керна скв. 163 (см. таблицу) довольно типичен для нанопланктоновых илов мелового возраста Тихого океана. Порода сложена мягким, тонкозернистым, карбонатно-глинистым материалом. Глинистый компонент составляет от 15 до 50% от валовой пробы. В нерастворимом остатке после обработки 5%-ной уксусной кислотой с нагреванием до 80°C на водяной бане устанавливается палыгорскит, рефлекс которого $d_{110} = 10,4$ Å маскируется размытым рефлексом $d = 10-14$ Å гидрослюдисто-монтмориллонитовой фазы, но хорошо отделяется от него при насыщении препарата глицерином. Цеолитовая фаза представлена клиноптилолитом с обычными для него более интенсивными рефлексами 8,9 и менее интенсивными 7,86 Å. Во фракции присутствуют кварц и микроклин.

В иммерсионных препаратах наблюдаются в основном реликты стекол от прозрачных оскольчатых с $n = 1,525$ до трещиноватых и почти нацело замещенных волокнистым агрегатом палыгорскита с включениями тонких призмочек магматогенного апатита и табличек цеолитов. Маленький угол угасания (4–5°) и низкий показатель преломления позволили отнести их к клиноптилолиту. Присутствуют также более крупные, хорошо окристаллизованные и чистые таблички клиноптилолита, изолированные или инкрустирующие полости панцирей диатомей.

Таким образом, в глинисто-цеолитовых осадках клиноптилолит и палыгорскит представляют собой парагенез минералов, находящихся в метастабильном неустойчивом соотношении. В карбонатных же осадках они могут быть сингенетичными, являющимися продуктами последовательного замещения витрокластов основного состава. Однако и в том и в другом случае процессы палыгорскитообразования шли с дополнительным постдиагенетическим поступлением Mg^{2+} . Как известно, повышение концентрации Mg^{2+} в поровом растворе цеолитовых пород способствует нарушению равновесия системы цеолит-раствор и сдвигает минералообразование в сторону формирования глин, в данном случае палыгорскита, использующего цеолиты и биогенные кремнистые фрагменты как источник SiO_2 .

Присутствие реакционноспособного Al^{3+} , высвобождающегося при разложении цеолитов, мобилизуется в структуру палыгорскита, формированию которого способствует щелочная среда как в цеолитовых, так и в карбонатных осад-

ках. Р.Кутюр [Couture, 1977] приводит данные химического анализа палыгорскит-клиноптилолитовых глин в тех же интервалах кернскв. 164 и 196. Содержание MgO в валовой пробе не превышает 3,68% при довольно высоком содержании суммарного железа (до 10%), связанного, по всей видимости, как с Fe-монтмориллонитом, так и со свободными гидроокислами Fe и Mn. При всех колебаниях состава в различных участках Тихого океана заметно повышенное содержание Fe, Mn и Mg в палыгорскитсодержащих осадках мелового бассейна. Постдиагенетическое поступление растворов, обогащенных теми же компонентами, в эоценовые и меловые палыгорскит-цеолитовые осадки известно и в Индийском океане [Venkataratham, 1974; Скорнякова и др., 1978].

Поступление этих растворов количественно выражено не везде одинаково, что связано с тектоническими и геоморфологическими факторами, а также с вещественным составом пород, пористостью и степенью литификации. Проявление наложенной палыгорскитовой минерализации в описанных выше районах связано с поступлением минерализованных растворов в слаболитифицированные, высокопористые и тонкодисперсные осадки в участках тектонически активного дна. Способ поступления таких растворов может быть различным. Так, в Тихом океане подток этих растворов осуществлялся на значительной площади скорее всего, в эоцене и мог приводить к возникновению гипердиффузионного эффекта и селективному распределению катионов в тонкодисперсных нелитифицированных цеолитовых осадках, которые многими исследователями рассматриваются как своеобразные геологические мембраны [Крюков, 1971; Лукашев, Дербинский, 1977; и др.]. Этими процессами могут объясняться и специфические пятнисто-полосчатые текстуры палыгорскит-клиноптилолитовых пород Тихого океана. В Восточной Атлантике поступление растворов связано, вероятно, с "растеканием" их из более локальных гидротермальных зон по поверхности дна бассейна. Такие конседиментационные растворы затрагивали только верхнюю часть осадков, а не весь разрез осадочной толщи, как в меловом бассейне Тихого океана. Смена палыгорскит-клиноптилолитовых пород клиноптилолит-кristобалитовыми по разрезу скв. 367 подтверждает такое предположение.

Изложенные материалы позволяют сделать вывод об аутигенном формировании палыгорскита в эоценовых глинисто-цеолитовых осадках бассейна остро-вов Зеленого Мыса и меловом бассейне Тихого океана, а также о метастабильности парагенетической клиноптилолит-палыгорскитовой ассоциации в глинисто-цеолитовых породах. Формирование этой ассоциации происходило в результате наложенного поступления минерализованных термальных растворов в тонкодисперсные, высокопористые клиноптилолитсодержащие породы, что приводило к разложению метастабильного клиноптилолита и замещению его палыгорскитом.

Литература

- Коссовская А.Г., Гушина Е.Б., Дриц В.А. и др. Минералогия и генезис мезозойско-кайнозойских отложений Атлантического океана по материалам рейса 2 "Гломар Челленджер". - Литол. и полезные ископ., 1975, № 6.
- Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. Новосибирск: Наука, 1971.
- Ломова О.С. Генетические типы палыгорскитов - индикаторы геологических обстановок. М.: Наука, 1979.
- Лукашев В.К., Дербинский И.А. Проблемы геологических мембран. - В кн.: Вопросы геологии и геохимии земной коры Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1977.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.
- Скорнякова Н.С., Курносое В.Б., Свальнов В.Н. и др. Сепиолиты и палыгорскиты Индийского океана. - Литол. и полезные ископ., 1978, № 6.
- Couture R.A. Composition and origin of palygorskite-rich montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean. - Chem. Geol., 1977, vol. 19.
- Hawkins D.B. Zeolite studies. Synthesis of some alkaline earth zeolites. - Mat. Res. Bull., 1967, vol. 2, N 10.

- Heezen B.C., MacGregor I.D. et al. Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project. Washington: U.S. Government Printing Office, 1973, vol. 20.
- Matti J.C., Zemmels I., Cook H.E. X-ray mineralogy of sediments from the north western Pacific, Leg 20. — In: Initial Reports Deep-Sea Drilling Projects. Washington: U.S. Government Printing Office, 1973, vol. 17.
- Mumpton F.A. Clinopillolite redefined. — Amer. Mineral., 1960, vol. 45, N 3-4.
- Venkataram K. Mineralogical data from sites 211, 212, 213, 214 and 215 of the Deep-Sea Drilling Project, Leg 22 and origine on noncarbonate sediment in the equatorial Indian ocean. — In: Initial Reports of the Deep-Sea Drilling Project. Washington: U.S. Government Printing Office, 1974, vol. 22.

УДК 549.67:550.41

Э.Э. СЕНДЕРОВ

ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ РАВНОВЕСИЙ С ПЕРЕСЫЩЕННЫМИ КРЕМНЕЗЕМОМ РАСТВОРАМИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ

Величина химического потенциала SiO_2 в системе является важным фактором, контролирующим образование цеолитов. Д. Кумбс и А. Еллис [Coombs et al., 1959] разделили цеолиты на образующиеся: 1) в недосыщенных SiO_2 условиях, 2) в равновесии с кварцем и 3) при пересыщении SiO_2 , т.е. в метастабильных системах. Два последних случая определяют условия образования обогащенных SiO_2 минералов (морденита, клиноптилолита), а также обогащенных SiO_2 разновидностей цеолитов (богатые SiO_2 анальцимы, филлипситы, шабазиты), которые характерны, в частности, для осадков.

Существуют признаки, позволяющие установить повышенный химический потенциал SiO_2 в системах. Это присутствие опала и кристобалита, которые ассоциируют с богатыми SiO_2 цеолитами — клиноптилолитом и морденитом. Однако условия пересыщенности SiO_2 могли существовать и в тех случаях, когда явные следы пересыщения отсутствуют.

Здесь может проявиться роль аморфного алюмосиликатного материала, превращение которого приводит к образованию цеолитов. Растворы, пересыщенные SiO_2 , образуются при взаимодействии с породами, в состав которых входит вулканическое стекло. На рис. 1, а приведены результаты экспериментов по выщелачиванию SiO_2 чистой водой из вулканогенных пород разного состава [Ellis, Mahon, 1964; Хитаров и др., 1970] и слабощелочными растворами (pH=8,5 и 9,5) из искусственного риолитового стекла [Mariner, Surdam, 1970]. При указанных pH, как и под действием H_2O , основной формой SiO_2 в растворе должна быть H_4SiO_4 [Волосов и др., 1972]. Поэтому о величине пересыщения можно судить по общей концентрации SiO_2 .

При растворении риолитовой пемзы достигается равновесие стекло-раствор, и активность SiO_2 в растворе составляет 0,85 активности SiO_2 в растворе аморфного SiO_2 [Ellis, Mahon, 1964]. Эта величина почти совпадает с мольной долей SiO_2 в риолите.

В опытах с обсидианом, как и в более коротких опытах [Хитаров и др., 1970], равновесие, вероятно, не достигается. Концентрации SiO_2 , получаемые из базальтовых стекол, отвечают растворимости аморфного SiO_2 . Здесь могло происходить разложение стекла с образованием относительно бедного алюмосиликата (глинистый минерал) и фазы SiO_2 .

Такой механизм дополнительного повышения активности в результате инконгруэнтного разложения может иметь место и при взаимодействии кислых стекол, однако здесь этот процесс замедлен. В природной обстановке образование монтмориллонитов повсеместно является характерным начальным эта-

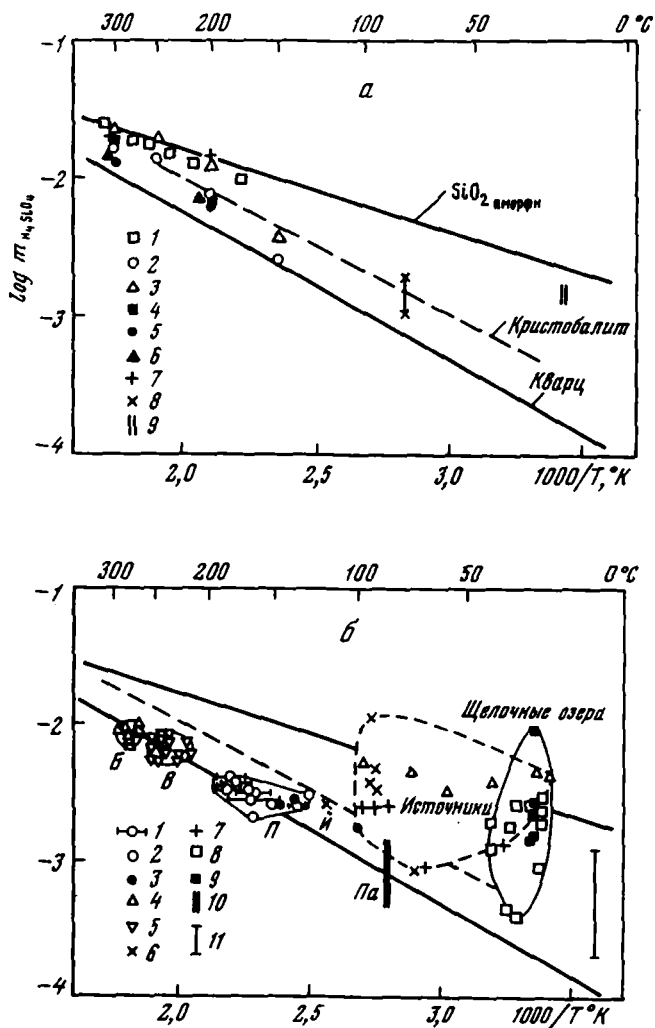


Рис. 1. Содержание SiO_2 в экспериментальных (а) и природных (б) растворах. Линии насыщения кварцем, кристобалитом и аморфным SiO_2 приведены по А.Г. Волосову и др. [1972]

а – растворы, возникающие при взаимодействии воды с: 1 – риолитовой пемзой (72 ч), 2 – обсидианом (300 ч), 3 – базальтом (300 ч), 4 – липаритом (6 ч), 5 – обсидианом (6 ч), 6 – базальтом (6 ч), 7 – базальтовым стеклом (6 ч) [Хитаров и др., 1970; Ellis, Mahon, 1964]; 8 – риолитовое стекло с раствором NaOH , $\text{pH} = 8,5$ и $9,5$ [Mariner, Surdam, 1970]; 9 – растворимость диатомовых скелетов при $\text{pH} = 8-9$ [Lewin, 1961];

б – содержания H_4SiO_4 в современных водах из районов цеолитообразования: термальные воды Паужетки (П) – 1 – [Сугробов, 1965]; 2 – [Карпов, 1970, 1974], 3 – [Аверьев, Сугрובה, 1965]; 4 – термальные воды Бродлендс (Б) [Browne, Ellis, 1970]; 5 – воды Вайракей (В) [Mahon, 1966]; 6 – Йеллоустоун [Honda, 1970; Fournies, Truesdell, 1973] (Й – скв. Y-1); 7 – термы Киреунской долины [Кирсанова, 1971]; 8 – щелочные рассолы [Jones et al., 1967], пересчитано на $\text{m}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ с учетом концентрации, ионной силы, pH и первой константы диссоциации кремневой кислоты; 9 – $\text{m}_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ в щелочных озерах [Hay, 1966]; 10 – скважины Паратунки (Па) [Карпов 1970; Манухин 1971]; 11 – поровые воды современных морских осадков [Бруевич, 1953; Siever et al., 1965; Schink et al., 1974]

пом изменения стекла. Таким образом, при одном и том же общем составе стекла активность SiO_2 может зависеть от того, идет ли его растворение конгруэнтно или инконгруэнтно.

Горячие воды в геотермальных районах современного цеолитообразования содержат SiO_2 в количествах, в общем отвечающих растворимости кварца при температурах, измеренных в скважинах [Fournier, Rowe, 1966] (рис. 1, б). Лишь в отдельных низкотемпературных скважинах флюктуации содержания SiO_2 могут приближаться к растворимости кристобалита. Вероятно поэтому при экспериментах в скважинах воды на Паужетке могут переотлагать кристобалит [Карпов, 1970].

При температурах 100–150°C в результате парообразования и переохлаждения растворов возникает пересыщение SiO_2 . В водах, выходящих на поверхность термальных источников, может достигаться, а иногда и превышает, растворимость аморфного SiO_2 .

Содержание H_4SiO_4 , отвечающее растворимости аморфного SiO_2 , может достигаться и в рассолах щелочных озер в результате взаимодействия вод с туфогенным материалом и испарения щелочных растворов. Это показывают пересчеты на молярность H_4SiO_4 анализов щелочных рассолов [Hay, 1966; Jones et al., 1967], учитывающие концентрацию, ионную силу и pH рассолов.

В поровых водах морских отложений химический потенциал SiO_2 также повышен вследствие растворения вулканического материала и SiO_2 органического происхождения. Активность SiO_2 в современных поровых водах морских осадков не выше активности SiO_2 в водах щелочных озер.

Отвечающее растворимости кварца содержание SiO_2 в водах скважин геотермальных районов (см. рис. 1, б) указывает на то, что установление истинных равновесий с SiO_2 здесь завершено, хотя пересыщение SiO_2 могло существовать в начале процесса (см. рис. 1, а). Можно попытаться на основе данных по превращению аморфного SiO_2 и возникающего в качестве промежуточной фазы кристобалита в кварц получить грубые представления о длительности этого периода в природе.

Увеличение щелочности оказывает катализирующее воздействие на кристаллизацию кварца, механизм которой включает стадии растворения–осаждения [Campbell, Fyfe, 1960; Fyfe, McKay, 1962; Haydemann, 1964; Mizutani, 1966].

В общем можно считать, что при температурах ниже 250°C скорость пропорциональна концентрации гидроксил-ионов (рис. 2). Принимая такую зависимость, можно оценить увеличение времени превращения аморфного SiO_2 в кварц в менее щелочных, отвечающих природной обстановке растворах. Переход к более низким pH требует расчета концентрации OH^- в экспериментальных растворах. Для этого можно воспользоваться приемом, использованным А. Кемпбеллом и В. Файфом [Campbell, Fyfe, 1960]. Если теперь опираться на кривую Мицутани [Mizutani, 1966] для 20% выхода кварца (pH, по нашим оценкам, при 200–100°C составляет 9,7–10,0), можно прийти к кривой 1 (см. рис. 2). Кривая 1 рассчитана для слабощелочного раствора, pH которого на единицу больше pH нейтральной точки.

Эти оценки, особенно при перенесении их на природную обстановку, являются в значительной мере спекулятивными. По-видимому, они показывают нижний предел времени установления равновесия с кварцем, так как в природной обстановке процесс может лимитироваться более медленной скоростью растворения стекла. Кроме того, активность SiO_2 в растворе природного стекла ниже активности SiO_2 в насыщенном растворе аморфного SiO_2 . Это также должно оказать отрицательный эффект на скорость.

Из положения кривой 1 на рис. 2 можно полагать, что пересыщенные SiO_2 растворы, как и метастабильные формы SiO_2 , могли бы сохраняться в гидротермальных условиях при температурах 200–100°C в течение по крайней мере десятков–сотен лет.

Этого времени должно быть достаточно для метастабильной кристаллизации богатого SiO_2 цеолита–морденита. Под действием термальных вод Вайракей (Новая Зеландия) он образовался из обсидианового стекла всего за 17 дней

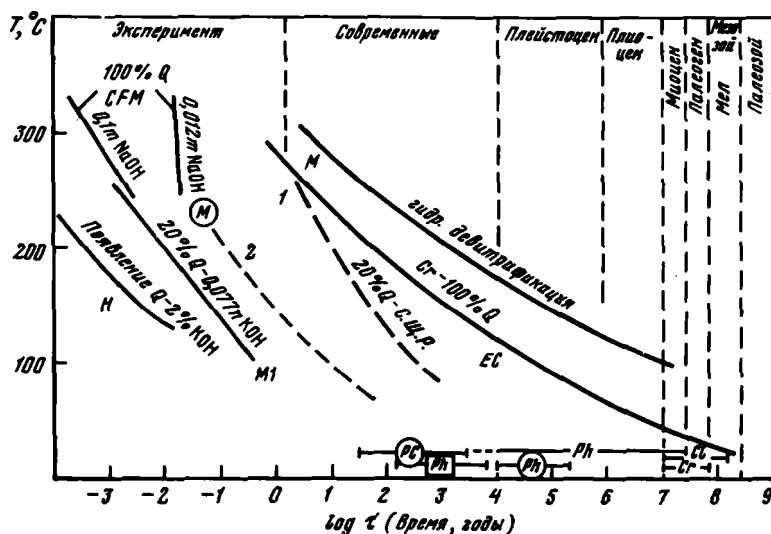


Рис. 2. Время превращения метастабильных форм SiO_2

CFM - время полного превращения аморфного SiO_2 в кварц под действием растворов NaOH [Campbell, Fyfe, 1960; Fyfe, McKay, 1962]; Н - начало образования кварца [Heydemann, 1964]; M1 - 20% выход кварца [Mizutani, 1966]; EC - полное превращение в кварц [Ernst, Calvert, 1969]; М - гидротермальная деитрификация стекла на глубину 100 мкм [Marshall, 1961]; М в кружке - время образования морденита в скважине Вайракей [Ellis, 1960]; Ph - в кружке - отрезок времени образования филлипсита в морских осадках [Czyscinski, 1973]; Ph - в квадрате - время образования филлипсита в обстановке щелочных озер [Hay, 1964]; PC в кружке - оценки времени растворения стекла [Deffeyes, 1959]; Ph, Cl, Cr - геологический возраст морских осадков с филлипситом, клиноптилолитом, кристобалитом [Коссовская, 1975; Михайлов и др., 1975; Hay, 1966; Mizutani, 1966; Calvert, 1971; Seki, 1973];

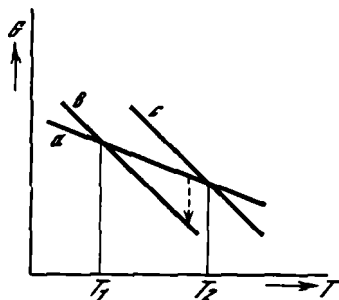
1 - смещение кривой Мицутани [Mizutani, 1966] для 20% выхода кварца к условиям слабощелочных растворов (с.щ.р.) с $\text{pH} = 1/2 K_w + 1$; 2 - экстраполяция времени образования морденита для $E_A = 15$ ккал/моль

при 230°C [Ellis, 1960]. Мы полагаем, что при этом интенсивность водообмена была достаточно слабой, чтобы на контакте с обсидианом активность SiO_2 в растворе была выше, чем в водной системе в целом, где она отвечает растворимости кварца. Время образования морденита экстраполировано к низким температурам (см. рис. 2, кривая 2) на основе допущения, что процесс лимитируется стадией роста кристаллов, энергия активации (E_A) которой 15 ккал/моль [Culfaz, Sand, 1973].

С понижением pH не только уменьшается скорость превращения, но и меняется механизм превращения. Чистая вода принимает участие в превращении кристобалита в кварц как компонент, способствующий диффузии в твердом состоянии [Ernst, Calvert, 1969]. Время образования кварца по этому механизму заметно замедляется при низких температурах (см. рис. 2, кривая EC).

На рис. 2 показаны также данные по возрасту цеолитов, распространенных в океанических осадках, - филлипсита и клиноптилолита, а также кристобалита. Они показывают, что образование этих цеолитов (как и морденита в гидротермальных условиях) происходит быстрее, чем превращение SiO_2 в стабильную форму. В более щелочных растворах соленых озер соотношения в последовательности образования филлипсита и клиноптилолита сохраняются, но отрезки времени, нужные для этого, сокращаются. Филлипсит образуется здесь за несколько сот - несколько тысяч лет [Hay, 1964]. Пересыщения SiO_2 по-

Рис. 3. Схематические соотношения энергии Гиббса между богатым SiO_2 цеолитом - "а" и обедненными SiO_2 продуктами его превращения. Химический потенциал SiO_2 в ассоциации с бедным SiO_2 продуктом определяется в случае "в" - кварцем, в случае "с" - метастабильным SiO_2 . T_1 - температура стабильного равновесия; T_2 - температура метастабильного равновесия. Штриховая стрелка - необратимое превращение

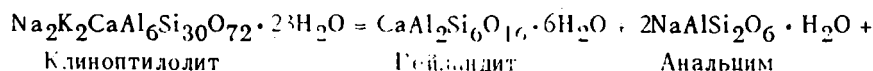
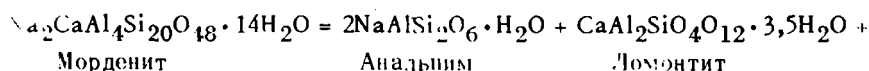
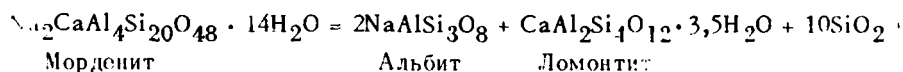


статочны высоки в щелочных рассолах при образовании филлипсита и приближаются к растворимости аморфного SiO_2 ($\log m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -2,6 \div -2,8$) [Hay, 1966]. Поэтому отношения филлипсита и более богатого SiO_2 клиноптилолита связаны, возможно, не только с активностью SiO_2 [Hay, 1966], но и с более высокой скоростью зародышеобразования первого. Исходя из тех же данных Р. Хая [Hay, 1966], можно также предполагать, что эриониту благоприятствуют растворы, пересыщенные даже относительно аморфного SiO_2 . Такие пересыщения достигаются только в озерной обстановке.

На рис. 2 показана кривая девитрификации кислых стекол на глубину 100 мкм в результате диффузии воды в стекло [Marshall, 1961]. Ясно, что этот процесс не может быть ответственным за образование цеолитов, так как идет чрезвычайно медленно. Это является еще одним аргументом в пользу представлений о растворении стекла, предшествующем образованию цеолитов [Deffeyes, 1959; Mariner, Surdam, 1970; Surdam, 1973; Mumpton, 1973].

Таким образом, из рассмотрения составов природных и экспериментальных растворов, оценок времени, в течение которого пересыщение SiO_2 сохраняет свою относительную устойчивость, следует, что участие стекла (а также SiO_2 органического осаждения в морских осадках) и процессы концентрирования SiO_2 обеспечивают повышенный химический потенциал этого компонента в обстановке низкотемпературного цеолитообразования. Морденит и клиноптилолит в этих условиях могут быть первыми продуктами изменения стекла и ассоциировать с опалом и кристобалитом [Coombs et al., 1959; Moiola, 1970; Honda, 1970; Iijima, Utada, 1971; Seki, 1973; Boles, Coombs, 1975]. Повышение температуры в результате погружения осадка или изменения, происходящие под влиянием горячих растворов, приводят к замещению морденита, клиноптилолита и кристобалита кварцем вместе с анальцитом, ломонитом, альбитом и гейландитом. Появление кварца позволяет предположить, что процесс связан с потерей устойчивости пересыщенных SiO_2 растворов в результате роста скоростей превращения при температурах, приближающихся к 100°C и более (см. рис. 2). Увеличение pH пластовых вод также ускоряет образование кварца и может вызвать аналогичные последствия. Этот эффект рассматривался А. Кемпбеллом и В. Файфом [Campbell, Fyfe, 1960].

На рис. 3 схематически показаны соотношения энергии Гиббса при таких превращениях. Здесь могут существовать три типа отношений: 1) стабильные равновесия с кварцем, 2) метастабильные - с другими формами SiO_2 или пересыщенными SiO_2 растворами и 3) необратимые переходы от метастабильных систем к стабильным. T_1 - температура равновесного разложения богатого SiO_2 цеолита "а" на более бедный SiO_2 минерал + кварц. Если по кинетическим причинам это равновесие не осуществляется, фаза "а" метастабильно сохраняется при $T > T_1$, пока при температуре T_2 не наступят условия метастабильного равновесия - разложения "а" с образованием бедного SiO_2 минерала и метастабильной формы SiO_2 , например кристобалита. В интервале T_1 - T_2 сохранность метастабильной в этих условиях фазы "а" может нарушиться и она необратимо превратиться в ассоциацию "в", включающую кварц. Конкретно эти три типа превращений могут отвечать реакциям морденита и клиноптилолита



КПШ

Мордениту, анальциту и клиноптилолиту, состав которых заметно варьирует [Coombs, Whetten, 1967; Сендеров, Хитаров, 1970; Sheppard, 1971; Nakajima, 1973; Seki, 1973], в этих реакциях приписываются идеализированные формулы. Ломонтиту мы приписываем состав леонгардита по следующим соображениям. При хранении над насыщенным водным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (относительная влажность $p/p_s = 0,5$) устойчива частично обезвоженная разновидность ломонтита — леонгардит [Валуева, Белицкий, 1972]. При смачивании водой образуется ломонтит. Это позволяет подсчитать изменение энергии Гиббса в реакции ломонтит—леонгардит + $0,5 \text{H}_2\text{O}$ при обычных условиях [Crawford, Fyfe, 1965]. Оно составит $0,1 \pm 0,1$ ккал. Ниже мы покажем, что средний вклад моля воды в энтропию цеолитов оценивается в 13 э.е. Отсюда можно получить температуру равновесия ломонтит—леонгардит: $T = 75 \pm 50^\circ\text{C}$ ($P = 1$ атм). Это указывает на возможную первичную природу леонгардита при повышенных температурах вопреки укоренившимся представлениям на этот счет. Действительно, образовавшийся в гидротермальных условиях леонгардит может не нести следов разрушения [Петрова, 1970], что считалось доказательством его вторичного происхождения. Поэтому целесообразно использовать для расчета реакций с участием ломонтита термодинамические константы леонгардита, записывая в уравнениях формулу $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$. В любом случае это не внесет существенных ошибок в расчеты, так как энергия реакции ломонтит—леонгардит должна быть мала и при повышенных температурах.

Из данных, приведенных на рис. 1, а, можно вычислить, что в растворе кислого стекла увеличение химического потенциала SiO_2 при температурах около 200°C может достигнуть 900 кал. Следовательно, энергия Гиббса реакции (1) в равновесии с таким раствором на 9000 кал выше, чем в равновесии с кварцем.

Мольная энтропия воды в анальците 14,1 э.е., в леонгардите 12 э.е. [Сендеров, 1965, 1975]. Средняя мольная энтропия воды в цеолите NaX на 4 э.е. ниже энтропии жидкой воды (т.е. равна 12,7 э.е.) [Дубинин и др., 1973], а в цеолите NaA на 2 э.е. ниже [Дубинин и др., 1972]. Поэтому принимаем, что в среднем мольная энтропия воды в цеолитах составляет 13 ± 2 э.е. Вклад воды в теплоемкость цеолита на 6 кал/град·моль ниже теплоемкости жидкой воды [Сендеров, 1975]. Отсюда среднее изменение энтропии в реакции (1) в интервале $25-200^\circ\text{C}$ составит около 50 э.е. Поэтому при участии кварца реакция (1) может быть сдвинута на 180°C в сторону низких температур (см. рис. 3, T_2-T_1). В этих оценках не учитывается конфигурационная энтропия морденита, обусловленная неупорядоченным распределением катионов и, возможно, Si—Al. Вклад конфигурационной энтропии уменьшил бы ΔS реакции и увеличил бы разницу T_2-T_1 .

Для реакции (2) разница T_2-T_1 температур равновесия с SiO_2 риолитового стекла и с кварцем составила бы 270°C .

Сопоставление оценок расширения поля морденита при повышении химического потенциала SiO_2 (приблизительно на 200°C) и температурного интервала

образования морденитов в природе – до 230°C [Seki, 1973] позволяет полагать, что условия метастабильного образования морденита могут почти целиком охватывать температурный интервал его кристаллизации в природе.

Нельзя исключить, что морденит совсем не имеет поля истинной стабильности в присутствии кварца в природных условиях. Свидетельством в пользу метастабильности морденита может быть и его более быстрое по сравнению с кварцем образование из аморфного материала (см. рис. 2).

Аналогичные оценки могут быть сделаны и для клиноптилолита – реакция (3). Например, расширение поля клиноптилолита в равновесии с кристобалитом (см. рис. 3, $T_2 - T_1$), с которым он повсеместно ассоциирует, составило бы 130°C. Этот интервал также практически достаточен, чтобы охватить температуры, при которых клиноптилолит образуется в природной обстановке [Honda, 1970; Iijima, Utada, 1971].

Следовательно, в условиях диагенетической обстановки и в зонах гидротермального изменения образование цеолитов определяется комплексом переменных, среди которых важную роль играет химический потенциал SiO_2 . Его величина, в свою очередь, зависит от кинетики кристаллизации полиморфов SiO_2 и от щелочности раствора [Сендеров, 1965]. Влияние температуры и давления в этих условиях может сказываться как через реакции дегидратации, так и через воздействие на скорость кристаллизации кварца. Однако едва ли в этих условиях давление является критическим параметром, в частности, для условий образования морденита и гейландита, как полагал, например, Й. Секи [Seki, 1969]. Наклон кривой гипотетического равновесия морденит–гейландит должен был составить 0,01–0,02 град/бар, т.е. мало зависел бы от давления.

Литература

- Аверьев В.В., Сугрובה Н.Г. Проявление природных термальных источников на Паужетке. – В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965.
- Бруевич С.В. К геохимии кремния в море. – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 4.
- Валуева Г.П., Белицкий И.А. Теплоты растворения цеолитов натролитовой группы. – В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1970–1971). Новосибирск, 1972.
- Волосов А.Г., Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н. Равновесия в системе $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ при повышенных температурах (вдоль нижней трехфазной кривой). – Геохимия, 1972, № 5.
- Дубинин М.М., Исириян А.А., Рахматкариев Г.У., Серпинский В.В. – Энергия адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах 3. Дифференциальные теплоты адсорбции воды на кристаллическом синтетическом цеолите типа NaA – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 3.
- Дубинин М.М., Исириян А.А., Серпинский В.В. Дифференциальные теплоты адсорбции воды на порошкообразном синтетическом цеолите NaX. – Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, № 12.
- Карпов Г.А. Экспериментальное минералообразование в геотермальных скважинах. – В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970.
- Карпов Г.А. Гидротермальная обстановка и процессы кристаллизации в условиях геотермальных скважин по экспериментальным данным. – Бюл. вулканол. станций ДВНЦ АН СССР, 1974, № 50.
- Кирсанова Т.П. Гидротермы Киреунской долины в Среднем хребте Камчатки. – В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971.
- Коссовская А.Г. Генетические типы стратифицированных цеолитовых формаций. – Литол. и полезные ископ., 1975, № 2.
- Манухин Ю.Ф., Воробьев В.И., Ворожейкина Л.А. и др. Паратунская гидротермальная система на Камчатке. – В кн.: Вулканизм и глубины Земли. М.: Наука, 1971.
- Михайлов А.С., Власов В.В., Варфоломеева Е.К., Шляпкина Е.Н. Распределение цеолитов в вулканогенно-осадочных отложениях СССР и некоторые физические методы их изучения. – В кн.: Кристаллохимия минералов и геохимические проблемы. М.: Наука, 1975.

- Петрова В.В. Цеолиты Паратунского месторождения. — В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970.
- Сендеров Э.Э. Особенности условий образования цеолитов. — В кн.: Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур. М.: Наука, 1965.
- Сендеров Э.Э. Состав растворов и равновесия минералов цеолитовой фации. — В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных магматических процессов. М.: Наука, 1975.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.
- Сугрубов Е.М. Химический состав термальных вод, вскрываемых скважинами. — В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965.
- Хитаров Н.И., Хундадзе А.Г., Сендеров Э.Э., Шибаета Н.П. Влияние вулканических пород на состав гидротермальных растворов. — Геохимия, 1970, № 6.
- Boles J.R., Coombs D.S. Mineral reactions in zeolitic Triassic tuff, Hokonui Hills, New Zealand — Bull. Geol. Soc. Amer., 1975, vol. 86.
- Browne P.R.J., Ellis A.J. The Ohaki — Broadlands Hydrothermal area, New Zealand; mineralogy and related geochemistry. — Amer. J. Sci., 1970, vol. 269.
- Calvert S.E. Composition and origin of North Atlantic deep sea cherts. — Contribs Mineral. and Petrol., 1971, vol. 33.
- Campbell A.S., Fyfe W.S. Hydroxyl ion catalysis of the hydrothermal crystallization of amorphous silica; a possible high temperature pH indicator. — Amer. Miner., 1960, vol. 45.
- Coombs D.S., Ellis A.J., Fyfe W.S., Taylor A.M. The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. — Geochim. et cosmochim. acta, 1959, vol. 17, N 1/2.
- Coombs D.S., Whetten J.T. Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1967, vol. 78.
- Crawford W.A., Fyfe W.S. Lawsonite equilibria. — Amer. J. Sci., 1965, vol. 263.
- Culfaz A., Sand L.B. Mechanism of nucleation and crystallization of zeolites from gels. — Adv. Chem. Ser., 1973, vol. 121.
- Czyscinski K. Authigenic phillipsite formation rates in the central Indian Ocean and the Equatorial Pacific Ocean. — Deep-Sea Res., 1973, vol. 20.
- Deffeyes K.S. Zeolites in sedimentary rocks. — J. Sediment. Petrol., 1959, vol. 29.
- Ellis A.J. Mordenite synthesis in a natural hydrothermal solution. — Geochim. et cosmochim. acta, 1960, vol. 19.
- Ellis A.J., Mahon W.A.J. Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. — Geochim. et cosmochim. acta, 1964, vol. 28, N 8, p. 1323–1357.
- Ernst W.G., Calvert S.E. An experimental study of the recrystallization of porcelanite and its bearing on the origin of some bedded cherts. — Amer. J. Sci., 1969, vol. 267a.
- Fournier R.O., Rowe J.J. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wetsteam wells. — Amer. J. Sci., 1966, vol. 264.
- Fournier R.O., Truesdell A.H. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. — Geochim. et cosmochim. acta, 1973, vol. 37.
- Fyfe W.S., McKay D.S. Hydroxyl ion catalysis of the crystallization of amorphous silica at 330°C and some observations on the hydrolysis of albite solutions. — Amer. Miner., 1962, vol. 47.
- Hay R.L. Phillipsite of saline lakes and soils. — Amer. Miner., 1964, vol. 49.
- Hay R.L. Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks. — Geol. Soc. Amer. Spec., 1966, Pap. 85.
- Heydemann A. Untersuchungen über die Bildungsbedingungen von Quarz im Temperaturbereich zwischen 100°C und 250°C. — Beitr. Mineral. und Petrol., 1964, Bd. 10.
- Honda S.X.Y. Hydrothermal alteration in cores from research drill hole Y-1, Upper Geyser Basin, Yellowstone National Park, Wyoming. — Amer. Miner., 1970, vol. 55.
- Iijima A., Utada M. Present-day zeolitic diagenesis of the Neogene geosynclinal deposits in the Niigata Oil Field, Japan. — Adv. Chem. Ser., 1971, vol. 101.
- Jones B.F., Rettig S.L., Eugster H.P. Silica in alkaline brines. — Science, 1967, vol. 158.
- Lewin J.C. Dissolution of silica diatom walls. — Geochim. et cosmochim. acta, 1961, vol. 21.
- Mahon W.A. Silica in hot water discharged from drill holes at Wairakei, New Zealand. — N.Z. J. Sci., 1966, vol. 9.
- Mariner R.H., Surdam R.C. Alkalinity and formation of zeolites in saline alkaline lakes. — Science, 1970, vol. 170.
- Marshall R.R. Devitrification of natural glass. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1961, vol. 72.
- Mizutani S. Transformation of silica under hydrothermal conditions. — Nagoya Univ. J. Earth Sci., 1966, vol. 14.
- Moiola R.F. Authigenic zeolites and K-feldspar in the Esmeralda Formation, Nevada. — Amer. Miner., 1970, vol. 55.

Таблица 1

Типы ионообменных центров в минералах

Тип	Заряд матрицы	Пример
Алюмосиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{n-x}]^{x-}$	Санидин $\text{K}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_3]$
Цирконосиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{ZrO}_3)_x(\text{SiO}_2)_{n-x}]^{2x-}$	Эльпидит $\text{Na}_2[(\text{ZrO}_2)(\text{SiO}_2)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Уранофосфатный	$(\text{PO}_2)_n^+ \rightarrow [(\text{UO}_2\text{O}_2)_x(\text{PO}_2)_{n-x}^+]^{(3x-h)-}$	Отенит $\text{Ca}[(\text{UO}_2\text{O}_2)(\text{PO}_2)] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Окисный	$(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_n \rightarrow [(\text{Mn}^{2+}\text{O}_2)_x(\text{Mn}^{4+}\text{O}_2)_{n-x}]^{2x-}$	Голландит $(\text{Ba}, \text{K})[(\text{MnO}_2)(\text{MnO}_2)_7]$

УДК 549.67:552.22

Н.Ф. ЧЕЛИЩЕВ

К ВОПРОСУ О НОМЕНКЛАТУРЕ И КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

В результате исследований последних лет показано, что способность обмениваться ионами с растворами, надкритическими флюидами и расплавами электролитов без разрушения кристаллической структуры обнаруживает большое число каркасных и слоистых алюмосиликатов, титано- и цирконосиликатов, танталонниобатов, уранофосфатов и т.д. Целый ряд минералов, не обнаруживающих ионообменных свойств при комнатной температуре, в надкритических условиях становятся ионитами [Челищев, 1973; Chelishev, 1978].

Поэтому традиционное рассмотрение в качестве ионообменных центров в минералах атомов Al, замещающих Si в тетраэдрах, является недостаточным. Методами ионного обмена, рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии и термического анализа был установлен ряд новых типов ионообменных центров [Челищев, 1977]. В связи с этим предложена классификация активных центров обмена, основанная на различиях в характере заряженных полианионных матриц (табл. 1).

Наличие в минералах центров обмена алюмосиликатного типа связано с гетеровалентным изоморфизмом анионообразующих элементов. Наряду с алюмосиликатами такие же центры обмена характерны для бериллосиликатов, алю-

- Mumpton F.A. Scanning electron microscopy and the origin of sedimentary zeolites. — In: Proc. 3d Intern. Conference on Molecular Sieves. Ed. J.B. Uytterhoeven. Leuven Univ. Press, 1973.
- Nakajima W. Mordenite solid solution in the system $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} - \text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} - \text{H}_2\text{O}$. — Bull. Fac. Educ. Kobe Univ., 1973, vol. 48.
- Schink D.R., Fannig K.A., Pilson M.E.Q. Dissolved silica in the upper pore waters of the Atlantic Ocean floor. — J. Geophys. Res., 1974, vol. 79.
- Seki Y. Facies series in lowgrade metamorphism. — J. Geol. Soc. Jap., 1969, vol. 75.
- Seki Y. Ionic substitution and stability of mordenite. — J. Geol. Soc. Jap., 1973, vol. 79.
- Sheppard R.A. Zeolites in sedimentary deposits of the united States — a review. — Adv. Chem. Ser., 1971, vol. 101.
- Siever R., Beck K.C., Berner R.A. Composition of interstitial waters of modern sediments. — J. Geol., 1965, vol. 73.
- Surdan R.C. Low-grade metamorphism of tuffaceous rocks in the Karmittsen Group, Vancouver Island, British Columbia. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, vol. 84.

Структурное положение ионообменных центров в минералах

Структурный мотив матрицы	Положение обменных ионов	Пример	Внешние условия
Каркасный закрытый	В изолированных полостях	Полевые шпаты	Надкритические
Каркасный открытый	В открытых полостях и каналах	Цеолиты	Нормальные
Слоевой связанный	Между связанными слоями	Слюда, слоистые титаносиликаты	Надкритические
Слоевой набухающий	Между несвязанными слоями	Глинистые минералы, урановые слюдки	Нормальные
Цепной	В параллельных каналах	Пальгорскиты, псиломелан - тодорокит	"

мофосфатов и т.д. Так, например, ионообменные свойства обнаруживает недавно открытый водный бериллосиликат-ловдарит. Центры обмена цирконосиликатного типа связаны с различной координацией анионообразующих атомов и характеры также для титаносиликатов. В качестве примера можно привести катапleit, для которого при комнатной температуре установлен обмен Na и Ca, или астрофиллит, для которого в надкритических условиях обнаружен обмен K, Rb и Cs. Уранофосфатный тип связан с различиями как в валентности, так и в координации анионообразующих атомов. Центры обмена окисного типа обусловлены различной степенью окисления атомов одного и того же анионообразующего элемента. Поэтому участие минералов в окислительно-восстановительных реакциях может существенно влиять на ионообменные свойства. Хорошим примером в этом отношении являются окислы Mg.

Существенное влияние на заряд матрицы минералов может оказывать также присутствие наряду с O других анионов, дополнительных или частично замещающих O. Примером дополнительных анионов, повышающих отрицательный заряд матрицы, может служить Cl в содалите. С другой стороны, внедрение протона в кислородные радикалы минералов с образованием гидроксильных групп будет сопровождаться эквивалентным уменьшением отрицательного заряда матрицы.

Ионообменные свойства минералов в значительной степени определяются структурным положением обменных центров, а также внешними условиями, так как целый ряд минералов обнаруживает способность к ионному обмену только при повышенных температурах и давлениях (табл. 2). При этом если максимальная обменная емкость зависит от заряда матрицы, то структурным положением обменных ионов определяется кинетика обмена и ионоситовые свойства минералов. Кроме того, ионообменные центры могут возникать на поверхности минералов в связи с отклонениями от электронейтральности на границах фазовых разделов.

Благоприятные условия для возникновения пористых матриц ионообменных минералов, вероятно, создаются при подводном минералообразовании, когда наиболее полно проявляется модифицирующая роль молекул воды. Действительно, наиболее крупные скопления цеолитов связаны с туфогенно-осадочными породами, где они часто встречаются вместе с марганцевыми минералами. Весьма широко распространены как цеолиты, так и ионообменные минералы группы пальгорскита и тодорокита в донных осадках океанов. Такой устойчивый парагенезис ионообменных минералов указывает на значительную общ-

Таблица 3

Природные полианионные каркасы цеолитного типа

Состав цеолитного каркаса	Заряд каркаса
Алюмосиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_{n-x}]^{x-}$
Бериллосиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{BeO}_2)_x (\text{SiO}_2)_{n-x}]^{2x-}$
Алюмофосфатосиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{AlO}_2)_p (\text{PO}_2)_q (\text{SiO}_2)_{n-(p+q)}]^{(q-p)-}$
Титаносиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{TiO}_2)_x (\text{SiO}_2)_{n-x}]^{2x-}$
Цирконосиликатный	$(\text{SiO}_2)_n \rightarrow [(\text{ZrO}_3)_x (\text{SiO}_2)_{n-x}]^{2x-}$

Таблица 3 (окончание)

Состав цеолитного каркаса	Примеры
Алюмосиликатный	Натролит $\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Бериллосиликатный	Ловдарит $\text{Na}_2[(\text{BeO}_2)(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Алюмофосфатосиликатный	Визент $(\text{NaCa}_5)[(\text{AlO}_2)_{10}(\text{PO}_2)_5(\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{SiO}_2)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Титаносиликатный	Лабунцовит $(\text{Na}_2, \text{Ca})[(\text{TiO}_2)(\text{SiO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Цирконосиликатный	Катаплект $(\text{Na}_2, \text{Ca})[(\text{ZrO}_3)(\text{SiO}_2)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ность физико-химических условий минералообразования, выраженную, на наш взгляд, в значительном преобладании водной фазы.

Каркасные полианионные матрицы цеолитного типа содержат во внутрикристаллическом пространстве вместе с обменными катионами еще и молекулы воды, место которых после термической дегидратации могут занимать другие молекулы газов и жидкостей подходящего размера. Наряду с алюмосиликатами цеолитные свойства обнаруживают также водные каркасные берилло-, титано- и цирконосиликаты, что приводит к расширению понятия "цеолит". В связи с этим предложена классификация природных цеолитов, основанная на различиях в составе полианионных каркасов (табл. 3).

Дальнейшие исследования, вероятно, позволят расширить перечень полианионных каркасов цеолитного типа, наблюдаемых в природных минералах. Более подробная рациональная классификация цеолитов в широком понимании этого термина встречает серьезные затруднения, так как цеолитные свойства непосред-

Таблица 4

Классификация цеолитов по отношению Si/Al

Состав каркаса	Si/Al	Примеры
Высококремнистые	> 3	Ферьерит, морденит, клиноптилолит, гейландит
Промежуточные	3-2	Филлипсит, оффретит, жоказит, шабазит
Высокоалюминистые	< 2	Томсонит, натролит, скалецит, мезолит, гоннардит

Таблица 5

Классификация цеолитов по размеру входных окон

Эффективный диаметр окон, Å	Примеры
Широкопористые, > 5	Жоказит, оффретит
Среднепористые, 4,3-3,5	Шабазит, эрионит, морденит, клиноптилолит
Узкопористые, 2,6	Анальцим, филлипсит, ломонтит, натролит, томсонит, стильбит

Таблица 6

Классификация цеолитов по объему свободного внутрикристаллического пространства

Объем внутрикристаллического пространства, %	Примеры
Рыхлые, > 40	Полингит, жоказит, шабазит, гмелинит
Средние, 40-30	Гейландит, клиноптилолит, эрионит, ломонтит
Плотные, < 30	Анальцим, натролит

ственно не зависят от вторичных структурных элементов каркаса, которые обычно используют в качестве основного классификационного признака. Поэтому представляется целесообразным классифицировать природные цеолиты по ионообменным и адсорбционным свойствам на основе различий в величинах обменной емкости, внутрикристаллического объема и кинетического диаметра входных окон.

Вопросы номенклатуры природных цеолитов осложнены способностью минералов к ионному обмену. Поэтому отнесение изоструктурных минералов к различным видам представляется достаточно условным и требует детального изучения зависимости структурного состояния, ионообменных и адсорбционных свойств, термической и химической устойчивости от состава цеолитов.

Для алюмосиликатных цеолитов важной характеристикой, в значительной мере определяющей ионообменные свойства, термическую и химическую устойчивость, является относительное содержание Si и Al в каркасе. По отношению Si/Al все цеолиты могут быть разделены на высококремнистые, промежуточные и высокоалюминиевые (табл. 4).

Очевидно, что с возрастанием содержания Al в цеолитном каркасе увеличивается обменная емкость. Однако, как правило, одновременно понижается химическая и термическая устойчивость, а зачастую и эффективный диаметр входных окон. Поэтому в практическом отношении наибольший интерес представляют высококремнистые и промежуточные цеолиты.

Адсорбционные свойства цеолитов определяются эффективным диаметром входных окон и внутрикристаллическим объемом, занятым молекулами воды. На основе различий эффективных диаметров входных окон могут быть выделены широкопористые, среднепористые и узкопористые цеолиты (табл. 5). Различия в эффективном диаметре входных окон имеют важное практическое значение для адсорбции газов и жидкостей и молекулярно-ситового разделения смесей.

Количество цеолитной воды, а также других молекул, которые могут быть адсорбированы дегидратированным цеолитом, определяется объемом свободного внутрикристаллического пространства. По свободному объему цеолиты могут быть разделены на рыхлые и плотные (табл. 6).

Особо рыхлые цеолиты, как правило, являются и широкопористыми, в то время как плотные цеолиты обычно содержат большое количество Al, что определяет высокую заселенность внутрикристаллического пространства катионами. Величина свободного внутрикристаллического пространства наряду с размером входных окон является важной характеристикой адсорбционных свойств цеолитов.

Уникальные ионообменные и адсорбционные свойства природных цеолитов определяют широкие перспективы их практического использования [Челишев, 1977]. Приведенный опыт классификации природных цеолитов в зависимости от отношения Si/Al, размера входных окон и объема свободного внутрикристаллического пространства помогает оценить возможные области использования цеолитов в качестве ионитов и адсорбентов.

Литература

- Челишев Н.Ф. Ионообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973.
Челишев Н.Ф. Перспективы использования природных цеолитов в народном хозяйстве. — Разведка и охрана недр, 1977, № 10.
Chelishchev N.F. Ion exchange centers in Minerals. — Phys. and Chem. Minerals, 1978, N 3.

УДК 553.08:549.67:(543.4-548.73)

Г.Р. БУЛКА, Е.К. ВАРФОЛОМЕЕВА, В.М. ВИНОКУРОВ,
В.В. ВЛАСОВ, Б.Ф. ГОРБАЧЕВ, В.Д. ЩЕПКИН

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ, ЯМР, РЕНТГЕНОГРАФИИ И ЭПР

Геологические исследования последних лет [Михайлов и др., 1971; Гвахария и др., 1972] привели к выявлению в различных регионах СССР целого ряда месторождений природных цеолитов. Многочисленными лабораторными, полупромышленными и опытно-промышленными испытаниями показаны широкие перспективы практического применения природных цеолитов во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства. Все открытые и изученные к настоящему времени крупные залежи цеолитов имеют клиноптилолитовый, морденитовый или смешанный состав. Ввиду этого изучение структурно-кристаллохимических особенностей цеолитовых минералов является задачей актуаль-

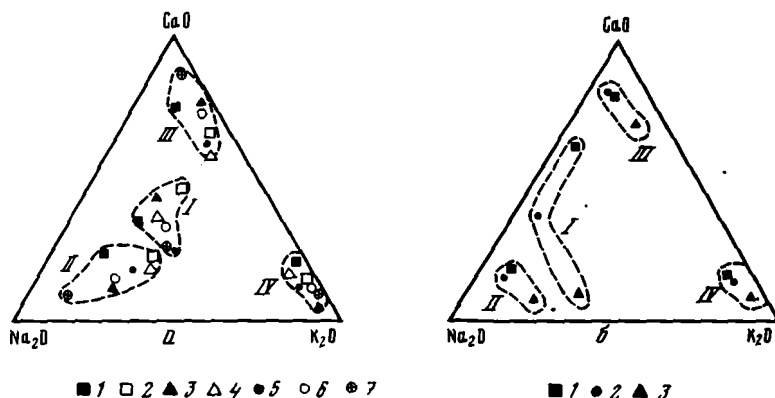


Рис. 1. Диаграмма состава катионного комплекса природных и модифицированных форм клиноптилолита (а) и морденитов (б)

Месторождения: а: 1 – Дзегви, 2 – Ноемберян, 3 – Айдаг, 4 – Бадхыз, 5 – Крайниково, 6 – Сокирница, 7 – Гейзерное; б: 1 – Кимерли, 2 – Закарпатье, 3 – синтетический морденит

I – природные образцы; II – Na-формы; III – Ca-формы; IV – K-формы

ной и может в большой степени способствовать объяснению наблюдаемых вариаций физико-химических свойств цеолитов разных месторождений.

В статье приводятся результаты изучения некоторыми физическими методами образцов естественных и модифицированных (катионзамещенных Na-, K-, Ca- и Si-форм) цеолитовых пород ряда месторождений СССР: Дзегви, Айдаг, Ноемберян, Сокирница, Крайниково, Бадхыз, Гейзерное (клиноптилолитовые по составу), Кеимерли, Водица (клиноптилолит-морденитовые) и Карадаг (морденитовое). Использованы также образцы макрокристаллического морденита из прожилков в туфогенных породах Закарпатья (образец Я.В. Маслякевича) и синтетического морденита, полученного при гидротермальной обработке перлита (образец С.А. Меликян).

Состав катионного комплекса и модифицированных образцов клиноптилолитов и морденитов, определенный по данным химического анализа, показан на диаграммах (рис. 1).

Физические методы исследования, применявшиеся авторами, позволяют не только получать информацию о строении и свойствах цеолитовых минералов, но и составить представление об особенностях распределения обменных катионов и молекул воды в каналах их структуры, что особенно существенно при изучении такой важнейшей характеристики цеолитового сырья, как адсорбционная способность.

Исследования естественных и модифицированных цеолитосодержащих пород были выполнены на ИК-спектрофотометре UR #20, рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5, радиоспектрометре ЭПР-РЭ-1301 и импульсном когерентном спектрометре ЯМР с рабочей частотой 21,2 МГц.

ИК-спектроскопия. Спектры поглощения были сняты в области волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на препаратах, осажденных на подложке КВг из взвеси фракции $\leq 0,001\text{ мм}$ в бутиловом спирте. У природных клиноптилолитов и морденитов изученных месторождений они незначительно отличаются в области проявления собственных колебаний внутренних и внешних связей кремнекислородного каркаса ($400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$), а также ОН-групп и молекул цеолитной воды ($1500\text{--}1700, 3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Зависимость тонкой структуры ИК-спектров поглощения от состава обменных катионов наиболее четко проявляется в области колебаний каркаса $400\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полос поглощения 610 см^{-1} у клиноптилолита и 620 см^{-1} у морденита (колебание по внешним связям тетраэдров, чувствительное к структурному мотиву каркаса цеолита) убывает, а полуширина их увеличивается при замещении об-

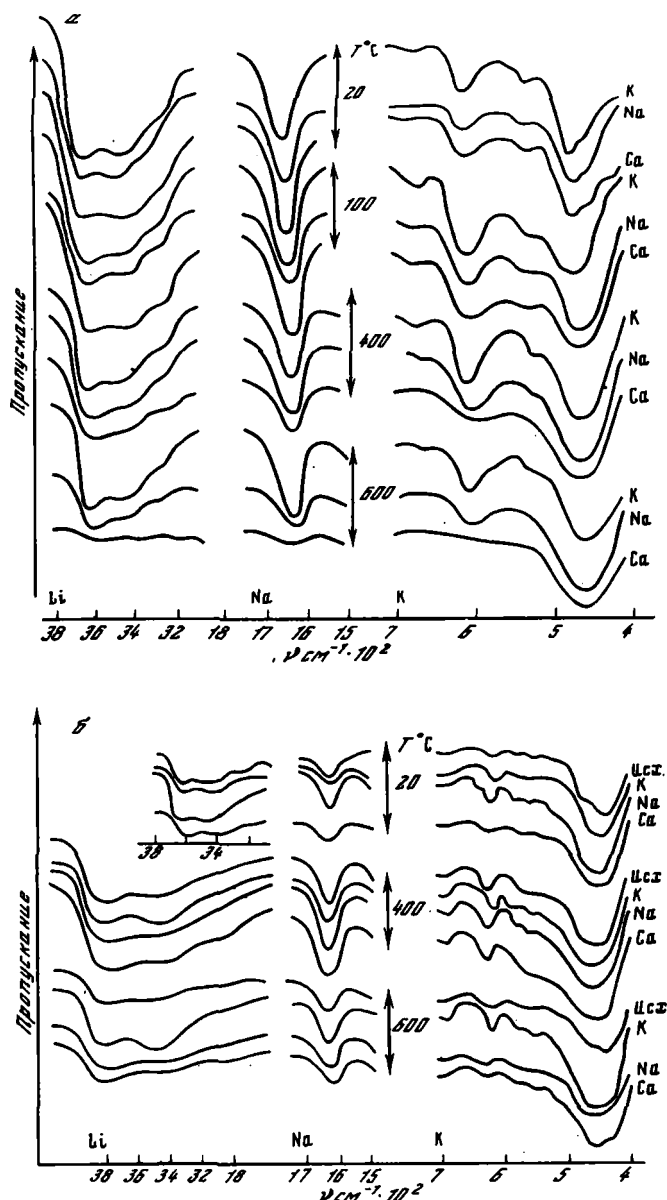


Рис. 2. ИК-спектры поглощения различных катионозамещенных форм клиноптилолита (а - Дзегви) и морденита (б - Закарпатье) при температурах прокаливания пробы 100, 400, 600°C

менного комплекса в порядке К-Na-Ca, несмотря на наличие крупных полостей в жестком изометричном каркасе морденита. В природных пробах интенсивность тока пика абсорбции является усредненной между (К, Na) - Ca-формами.

Зависимость тонкой конфигурации ИК-спектров поглощения от состава обменных катионов усиливается при прокаливании образцов до 600°C. На рис. 2 показаны ИК-спектры поглощения катионозамещенных форм клиноптилолита из месторождения Дзегви и жильного морденита из Закарпатья при температурах прокаливания 400 и 600°C. Характер изменения ИК-спектров является типичным для всей совокупности исследованных образцов, однако интенсивность трансформации структуры в процессе прокаливания специфична для образцов различных месторождений.

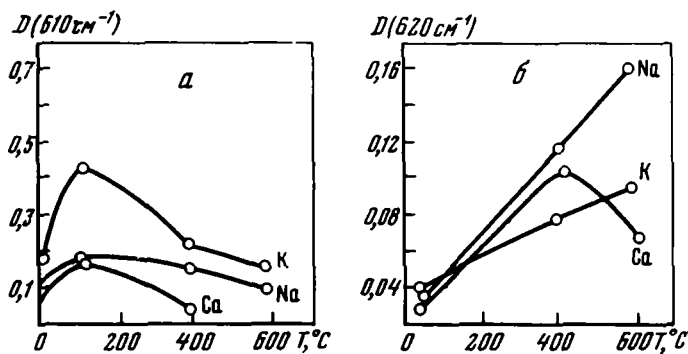


Рис. 3. Зависимость оптической плотности полос поглощения 610 см^{-1} клиноптилолита (а - Дзегви) и 620 см^{-1} морденита (б - Закарпатье) от температуры прокаливания

Полосы поглощения 610 см^{-1} (клиноптилолит) и 620 см^{-1} (морденит) с увеличением температур прокаливания существенно уменьшаются по интенсивности и смещаются в сторону меньших волновых чисел в Са-формах клиноптилолита (до 575 см^{-1} при 600°C); К- и Na- формы характеризуются сравнительной стабильностью положения максимума этого пика абсорбции в цеолитах.

На рис. 3 дана зависимость оптической плотности полос поглощения 610 и 620 см^{-1} для Na-, К- и Са-форм клиноптилолита и морденита от температуры прокаливания. Термическая трансформация структуры минерала проявляет зависимость от состава обменного комплекса (см. рис. 3).

Подобные изменения конфигурации ИК-спектров поглощения происходят, вероятно, за счет диффузии обменных катионов во внутренних каналах структуры цеолита.

Относительное упорядочение структуры каркаса и перераспределение локализаций обменных катионов во внутренних каналах усиливается при нагревании до 400°C . В этом интервале температур в Na- и особенно К-формах происходит увеличение интенсивности и разрешения пиков поглощения 610 и 620 см^{-1} . Видимо, это связано с процессом дегидратации и сопряженной с ней миграцией обменных катионов из крупных полостей каркаса в мелкие. При этом повышение температуры прокаливания выше 400°C вызывает постепенное внедрение катионов в междетраэдрические промежутки каркаса и приводит к частичной аморфизации структуры минерала, которая прослеживается в уширении и резком падении разрешения характеристических полос поглощения. Степень аморфизации зависит от размера и гидратационной способности обменного катиона.

В области проявления деформационных колебаний О-Н-связей молекул воды на ИК-спектрах всех катионозамещенных форм клиноптилолитов обнаружена одна полоса с максимумом поглощения ($1630\text{--}1645\text{ см}^{-1}$), весьма слабо расщепляющаяся при температурах прокаливания $400\text{--}600^\circ\text{C}$. В интервале волновых чисел $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания О-Н-связей) наблюдаются три полосы поглощения ($3200\text{--}3260$; $3430\text{--}3460$ и $3610\text{--}3630\text{ см}^{-1}$). Изменение положения максимумов и относительных интенсивностей при прокаливании происходит неодинаково для Na-, К-, Са-форм. Повышение температуры прокаливания до 600°C приводит к сдвигу максимумов всех полос абсорбции в сторону больших частот, особенно для Са-формы клиноптилолита.

Соотношение количеств молекулярно-подвижной воды (оптическая плотность полосы поглощения 3440 см^{-1}) к прочносвязанной воде (оптическая плотность полосы поглощения $3610\text{--}3630\text{ см}^{-1}$) практически сохраняется неизменным во всех катионозамещающих формах при температурах прокаливания изучаемых цеолитов вплоть до 600°C (рис. 4). При этом Са-формы цеолитов

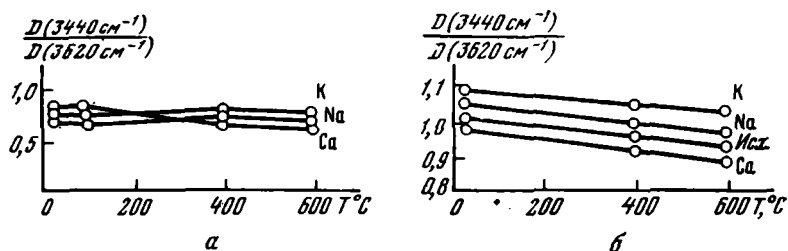


Рис. 4. Зависимость величины отношения оптических плотностей полос поглощения 3440 см^{-1} и 3620 см^{-1} клиноптилолита (а – Дзегви) и морденита (б – Закарпатье)

тов содержат максимальное количество воды в непрокаленных образцах, а скорость дегидратации при нагревании от 100 до 600°C увеличивается в ряду К–Na–Ca. Наиболее четко эта закономерность проявляется для морденитов, менее четко – для клиноптилолитов. Можно считать, что количество и положение молекул воды в каркасе цеолита определяются как его структурой, так и свойствами обменного комплекса. Результаты ИК-исследований состояния воды в катионозамещенных формах клиноптилолитов хорошо коррелируются с данными ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Ядерный магнитный резонанс. Применение этого метода для изучения состояния сорбированной воды в цеолитах основано на явлении зависимости релаксационных характеристик сигнала ЯМР (времен спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксаций) адсорбата от специфики положения его в сорбционном объеме [Леше, 1963; Pfeifer, 1972]. Измерения времен спин-решеточной релаксации T_1 протонов в образцах катионозамещенных форм цеолитов показали, что релаксационные кривые имеют двухфазный характер независимо от состава обменного комплекса. Относительное содержание протонов в фазах, отличных по значениям T_1 , практически не зависит от преобладания того или иного катиона в обменном комплексе; наблюдается лишь изменение общей водонасыщенности, увеличивающейся в ряду К–Na–Ca.

С точки зрения оценки технологических свойств природных цеолитов и их применения для осушки природных газов наибольший интерес представляют исследования свойств адсорбата в ходе многоцикловых испытаний, а также изменение свойств сорбированной жидкости в зависимости от общего ее содержания в образце.

Регенерация и насыщение образцов осуществлялись путем нагрева до 200°C и выдерживанием при этой температуре в течение 1 ч с последующим охлаждением до 20°C в течение 6 ч в закрытых бюксах и насыщением парами воды при относительной влажности $\approx 70\text{--}80\%$.

Изменение содержания воды в образце осуществлялось варьированием времени насыщения. В качестве эталона содержания воды был использован образец гидротермального морденита. Измерение общей водонасыщенности образцов, количества отдельных фаз сорбата и величин T_1 осуществлялось по стандартным методикам [Шепкин, 1977]. Результаты экспериментов представлены в таблице. Относительная водонасыщенность (в %) может служить показателем содержания сорбирующей фазы в пробах.

Во всех исследованных образцах выделяются три фазы сорбированной воды с временами релаксации 40–50; 5–10 и $\leq 0,5$ мкс. Сорбционные свойства в регенерированных образцах практически не изменялись по сравнению с исходными. Изменение соотношения фаз сорбированной воды с различными T_1 в зависимости от общей водонасыщенности наблюдается только для клиноптилолитов из месторождений Дзегви и Айдаг.

Относительное постоянство времен спин-решеточной релаксации можно связать с наличием в исследуемых образцах трех типов сорбционных центров. Если считать, что обмен молекулами воды между фазами заторможен, т.е. если скорость диффузионного обмена меньше среднего времени пребывания сор-

Изменение общего количества воды и ее фаз в цеолитовых породах различных

Место- рождение	Данные исходного образца	1*	5*	10*	
Кимерли	87,9 ^{*4}	62,2	51,5	58,8	
	40%, $T_1 = 48$ 35%, $T_1 = 13$ 25%, $T_1 = 0,5$	60%, $T_1 = 40$;			
Водица	75,4 ^{*4}	63,5	60,4	42,7	
	50-55%, $T_1 = 38$ 30%, $T_1 = 10$ 25%, $T_1 = 0,5$	50-55%, $T_1 = 30-40$;			
Карадаг	58,5 ^{*4}	86,2	76,3	66,9	
	30%, $T_1 = 36-40$;				
Айдаг	82,5 ^{*4}	68,3	68,8	60,6	
	30-35%, $T_1 = 38$ 50%, $T_1 = 8$ 20%, $T_1 = 0,5$	50%, $T_1 = 38$; 20%, $T_1 = 10$ 30%, $T_1 = 0,5$			
Сокирница	71,3 ^{*4}	61,3	-	59,3	
	15-10%, $T_1 = 40$;				
Крайни- ково	72,8 ^{*4}	54,2	62,1	55,6	
	10%, $T_1 = 50-60$;				
Дзевги	80,5 ^{*4}	48,9	41,4	50,4	
	20%, $T_1 = 30-40$ 80%, $T_1 = 5$	25-30%, $T_1 = 40-60$ 30-35%, $T_1 = 8$ 30-35%, $T_1 < 0,5$			

*Время насыщения образцов после 1-, 5-, 10- и 80-цикловой регенерации составляло 5 ч.

*2 Время насыщения образцов после 20-, 40- и 120-цикловой регенерации составляло 2 сут.

*3 Насыщение образцов при 80-цикловой регенерации в течение 2 сут.

*4 Содержание сорбированной воды в образце относительно эталона (образец гидротермального морденита эквивалентного веса),

месторождений в зависимости от числа циклов регенерации (по данным ЯМР)

20*2	40*2	80*	120*2
88,9	91,9	62,2 91,2*3	87,0

30-20%, $T_1 = 10$;

10-20%, $T_1 \leq 0,5$

102	85,3	97,7*3	92,3
-----	------	--------	------

30%, $T_1 = 10$;

15%, $T_1 \leq 0,5$

94,9	100	99,5*3	104
------	-----	--------	-----

50%, $T_1 = 10$;

20%, $T_1 \leq 0,5$

30%, $T_1 = 48$
50%, $T_1 = 10$
20%, $T_1 = 0,5$

95,2	92,2	59,8	98,8
------	------	------	------

30-35%, $T_1 = 38$

50%, $T_1 = 38$

30-35%, $T_1 = 38$

50%, $T_1 = 8$

20%, $T_1 = 10$

50%, $T_1 = 8$

20%, $T_1 = 0,5$

30%, $T_1 = 0,5$

20%, $T_1 = 0,5$

95,7	94,6	64,5	99,5
------	------	------	------

70%, $T_1 = 4$;

20-15%, $T_1 \leq 0,5$

92,9	-	-	-
------	---	---	---

60-65%, $T_1 = 4$;

30-25%, $T_1 \leq 0,5$

85,4	72,2	57,9	91,0
------	------	------	------

20%, $T_1 = 20-40$;

25-30%, $T_1 = 40-60$;

20%, $T_1 = 30-40$

80%, $T_1 = 5$

80%, $T_1 = 5$

30-35%, $T_1 = 8$

30-35%, $T_1 \leq 0,5$

Примечание. В верхней строке по каждому месторождению указана общая водонасыщенность (в % от общей водонасыщенности исходного образца). В нижних строках по каждому месторождению приведены времена спин-решеточной релаксации (T_1 , мкс) каждой фазы сорбированной воды и относительное содержание этой фазы (в % к общей водонасыщенности).

бированных молекул у центров различной природы, то соотношение объемов фаз с различными T_1 будет характеризовать относительное содержание центров каждого типа.

Интервал влагонасыщенностей, в которых наблюдается постоянство концентраций отдельных фаз сорбата, будет характеризоваться одними и теми же скоростями диффузионного обмена. Последнее имеет место в образцах из месторождений Крайниково, Сокирница, Водича, Кимерли, Карадаг. Для дзевгского и айдагского клиноптилолитов наблюдается перераспределение соотношений объемов фаз сорбированной воды с различными T_1 в зависимости от степени водонасыщенности; уже при понижении последней до 50% становится заметным влияние диффузионного обмена между фазами. Можно предположить, что для последних образцов скорость сорбционных процессов будет зависеть от общей влагонасыщенности, тогда как для первых эта скорость будет приблизительно постоянна.

Увеличение относительного содержания фаз с $T_1 \leq 0,5$ мкс и $T_1 \approx 40-60$ мкс показывает, что центры, характеризуемые этими временами релаксации, более энергично сорбируют воду по сравнению с центрами, характеризуемыми $T_1 = 4-10$ мкс.

Следует отметить, что в образцах гидротермального морденита присутствуют только две фазы сорбированной воды: с $T_1 = 60$ мкс (70%) и $T_1 \leq 0,5$ мкс (30%), и это соотношение не меняется вплоть до влагонасыщенности 30% от максимальной емкости образца. Следовательно, образцы с максимальным содержанием фаз с $T_1 \leq 0,5$ мкс и $T_1 \approx 40-60$ мкс должны обладать повышенной осушающей способностью при низких влажностях. Естественно, что для практических целей необходимо не только выявить сорбционные свойства цеолитовой фазы, но и в каждом случае установить ее концентрацию. Возможности метода ЯМР в этом отношении будут рассмотрены ниже.

Рентгеновская дифрактометрия. До настоящего времени не установлено достаточно четкой корреляции между характером изоморфизма в цеолитах гейландитовой и морденитовой групп и параметрами кристаллической решетки этих минералов [Челишев и др., 1974; Alietti, 1972; Boles, 1972; Nakajima, 1973; Passaglia, 1975]. Это вполне объяснимо "рыхлостью" структурного каркаса цеолитов и возможностью относительно свободного размещения обменных катионов во внутрикристаллических полостях без существенного изменения метрических характеристик. Интенсивности рефлексов более чувствительны в данном случае к изменению химического состава в связи с более отчетливой разницей в значениях атомных множителей рассеяния ионов обменного комплекса.

Графическое изображение изменений интенсивностей наиболее сильных рефлексов модифицированных форм клиноптилолитов и морденитов в зависимости от преобладающего в обменном комплексе катиона представлено на рис. 5. Интенсивность пиков Na-формы принята за 100%. Общая схема изменения пиков приблизительно одинакова для всех образцов.

Из приведенных данных следует, что разница в значениях отдельных рефлексов может быть весьма существенной. У клиноптилолитов максимальная разница в значениях достигает 33% для рефлекса 020 и 47% для рефлекса 200; для рефлексов 330, 400 и 350, 151 эти величины меньше - 25 и 21% соответственно.

У морденитов наиболее чувствительными к влиянию обменных катионов на интенсивность оказались рефлексы 330 - разница достигает 63% и 110 - разница достигает 47%; большей стабильностью обладают рефлексы 150 и 402 - разница составляет соответственно 25 и 15%.

Учитывая то обстоятельство, что полученные модифицированные формы не являются полностью монокатионными, можно допустить и несколько большие значения отклонений.

Различия в значениях отношений $I_{hkl}/I_{hkl}(Na)$ отдельных образцов вызваны суммарным воздействием ряда факторов: различной степенью катионного

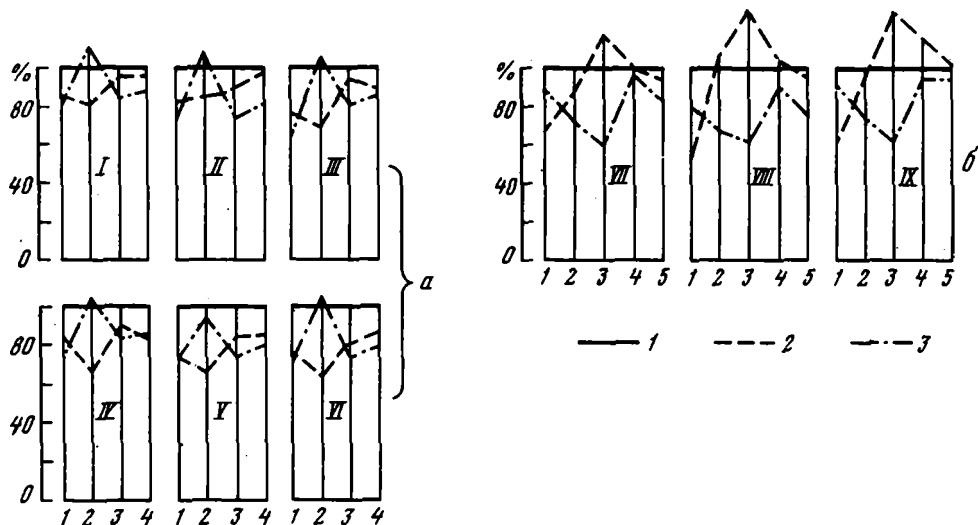


Рис. 5. Изменение интенсивностей основных рефлексов модифицированных форм клинфтилолита (а): (цифры на шкале): 1 - 020, 2 - 200, 3 - 330 - 400, 4 - 350; морценитов (б): 1 - 110, 2 - 200, 3 - 330; 4 - 150, 5 - 402 по отношению к интенсивности Na-форм

I - Na-форма; 2 - Ca-форма; 3 - K-форма;

Месторождения: I - Дзегви, II - Ноемберян, III - Айдаг, IV - Сокирница, V - Крайниково, VI - Гейзерное, VII - Кимерли, V - Закарпатье, IX - синтетический морценит

замещения, наличием примесей, искажающих истинное соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$ в цеолите, влиянием других неучтенных элементов, структурными особенностями.

На основании полученных экспериментальных результатов были рассчитаны уравнения регрессии¹, выражающие зависимость I_{hkl} от содержания K_2O и CaO (при условии, что $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} = 100\%$). Эти уравнения имеют следующий вид.

Для клинфтилолита: $I'_{020} = 116 - 0,45 \text{ K}_2\text{O} - 0,43 \text{ CaO}$; $I'_{330} = 110 - 0,32 \text{ K}_2\text{O} - 0,21 \text{ CaO}$; $I'_{350} = 108 - 0,25 \text{ K}_2\text{O} - 0,18 \text{ CaO}$.

Для морценита: $I'_{200} = 105 - 0,33 \text{ K}_2\text{O} - 0,08 \text{ CaO}$; $I'_{150} = 99 - 0,07 \text{ K}_2\text{O} + 0,09 \text{ CaO}$; $I'_{102} = 102 - 0,21 \text{ K}_2\text{O} + 0,03 \text{ CaO}$, где CaO и K_2O - проценты содержания этих компонентов по отношению к сумме: $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$.

Аппроксимация зависимости интенсивностей дифракционных пиков от катионного состава плоскостью (т.е. уравнением первого порядка) в настоящем случае правомерна, так как дисперсия полиномов второго и высших порядков незначительно отличается от дисперсии уравнения первого порядка.

Значения I'_{hkl} , получаемые в результате решения приведенных выше уравнений, представляют собой величину (в относительных единицах) интенсивности hkl рефлекса цеолита, имеющего данный состав обменного комплекса. Эти значения следует учитывать при проведении количественного рентгеновского анализа цеолитовых пород [Власов, Волкова, 1974]. Выше отмечалась возможность использования метода ЯМР для определения сорбируемой фазы в породе по значениям относительной водонасыщенности. Для оценки сопоставимости результатов количественного анализа, получаемых рентгенографически и методом ЯМР, была проанализирована серия клинфтилолитсодержащих образцов Ноемберянского месторождения.

Ранее нами было показано, что отличия интенсивности сигнала ЯМР протонов сорбированной воды для различных катионных форм клинфтилолита раз-

¹ Математическая обработка результатов осуществлялась на ЭВМ "Минск-22" по программе М.А. Урасина.

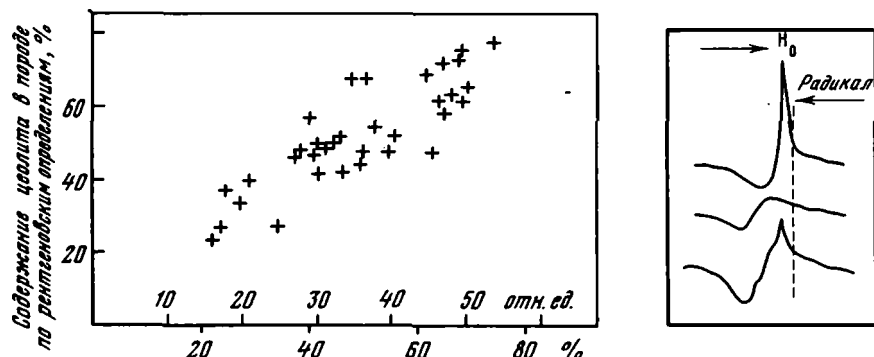


Рис. 6. Корреляционная диаграмма определений содержания клиноптилолита по данным методов рентгенографического и ЯМР

Верхняя шкала горизонтальной оси – количество H_2O , сорбируемой клиноптилолитом, по данным ЯМР, при $P/P_5 = 0,4$; нижняя шкала горизонтальной оси – содержание цеолита в породе, по данным ЯМР

Рис. 7. Изменение формы сигнала ЭПР ионов Cu^{2+} в образцах месторождения Водича в зависимости от времени насыщения

нятся не более чем на 20% [Булка и др., 1977]. Были также обсуждены различия релаксационных характеристик сигналов ЯМР воды в порах собственно цеолита и глинистой составляющей пород [Булка и др., 1977], что позволило достаточно точно определять содержание воды, сорбированной цеолитовыми минералами. Значение этого параметра принималось за показатель содержания цеолита и сравнивалось с рентгеновскими данными. На рис. 6 представлена корреляционная диаграмма результатов этих независимых определений. Следует учитывать, что при построении диаграммы в результаты обоих методов намеренно не вносились поправки на состав катионного комплекса цеолитовой и глинистой фракций. Кроме того, определения методом ЯМР были выполнены на неактивированных образцах, что не исключает существования в образцах "закрытой" цеолитоносности, т.е. наличия некоторой доли цеолитового материала, отличающегося по водонасыщенности от его основного объема. Поэтому значение коэффициента корреляции $r = 0,85$ между данными двух методов можно считать вполне удовлетворительным, а метод ЯМР признать пригодным для быстрой оценки содержания цеолита в породе.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Метод ЭПР был использован для выяснения некоторых закономерностей сорбционных свойств цеолитов по отношению к ионам Cu^{2+} . Проведение исследований методом ЭПР осложняется присутствием в образцах ряда месторождений тонкодисперсной примеси магнитных минералов, не удаляющихся даже при магнитной сепарации фракции $< 0,01$ мм и после разделения в тяжелых жидкостях. Свободными от подобных примесей оказались образцы пород месторождений Сокирица, Крайниково и Водича, что позволило детально проанализировать спектры ЭПР в этих образцах при малых содержаниях ионов Cu^{2+} ($< 0,01-0,005\%$). Аналогичные измерения были выполнены и в образцах пород Айдагского месторождения, предварительно обработанных растворами $0,1N$ HCl для удаления кальцита, содержащего изоморфную примесь ионов Mn^{2+} .

Модифицирование образцов ионами Cu^{2+} осуществлялось из $0,01N$, $0,1N$ и $1N$ растворов $CuCl_2$ при соотношении объема раствора к весу породы 40 мл/г. Время насыщения варьировалось от 1 до 72 ч для каждой концентрации.

Анализ формы линий спектров ЭПР ионов Cu^{2+} образца из месторождения Водича (рис. 7) показывает, что спектр представляет собой суперпозицию двух компонент – практически симметричной и асимметричной. Форма асимметричной компоненты соответствует ионам Cu^{2+} , находящимся по крайней

мере в оксально искаженных координационных комплексах, в то время как симметричная компонента может быть приписана ионам Cu^{2+} , диффундирующим в структуре цеолита (или ионам Cu^{2+} , в координационной сфере которых происходит быстрый обмен лигандами). Следует отметить, что эти центры имеют определенную селективность, проявляющуюся наиболее четко при насыщении из высококонцентрированных растворов. На первых этапах насыщения в спектре ЭПР доминирует симметричная компонента, по мере увеличения концентрации ионов Cu^{2+} происходит увеличение интенсивности асимметричной компоненты. Уменьшение концентрации ионов в насыщающем растворе вызывает одновременное заполнение центров обоих типов, а увеличение времени насыщения приводит к возрастанию интенсивности асимметричной компоненты.

В образцах месторождений Айдаг наблюдается только асимметричная компонента; в отдельных образцах из месторождений Сокирница и Крайниково фиксируется и симметричная компонента.

Таким образом, на основании исследований методом ЭПР рассмотрена возможность применения природных цеолитов для сорбции ионов группы железа и установлено, что сорбция может осуществляться на центрах различной природы. Последнее, а также результаты исследований методом ЯМР, показывающие неэквивалентность сорбционных центров в водонасыщенных образцах, позволяют считать, что при использовании цеолитизированных пород следует учитывать наличие различных центров захвата для адсорбированных молекул и ионов.

Таким образом, в процессе комплексного исследования естественных и модифицированных форм цеолитовых пород основных месторождений Советского Союза были получены разносторонние сведения о структурно-кристаллохимических особенностях породообразующих цеолитов: клиноптилолита и морденита.

Эти данные касаются в первую очередь структуры внутрикристаллического пространства – характера катионного обменного комплекса и состояния адсорбированной воды – и тем самым играют существенную роль при оценке сорбционных и ионообменных свойств цеолитового сырья. Наряду с этим показана специфика областей применения различных физических методов анализа.

Для оценки структурных преобразований каркаса цеолитовых минералов при катионных замещениях и термообработке, а также для определения различных энергетических состояний и форм цеолитовой воды можно рекомендовать метод инфракрасной спектроскопии, который обладает высокой чувствительностью и информативностью в названных направлениях.

При определении состояния молекул воды в различных сорбентах, в том числе и цеолитах, рядом преимуществ отличается метод ЯМР. Он позволяет не только определить общее количество адсорбата, но и оценить соотношение его различных фаз в весьма широком интервале концентраций.

Результаты исследований методом ЯМР можно использовать также для оценки концентраций цеолитовой фазы в породе; полученные этим методом данные достаточно хорошо коррелируются с данными рентгенографического анализа.

Вариации в составе обменного комплекса четко проявляются в изменении интенсивностей рентгеновских рефлексов. Это необходимо учитывать при проведении рентгеновского количественного фазового анализа цеолитсодержащих пород, применяя полученные уравнения регрессии, выражающие зависимость интенсивностей аналитических пиков цеолитов от их катионного состава.

Наконец, для выяснения возможных мест локализации ионов группы железа в сорбционном пространстве цеолитов на примере ионов Cu^{2+} и изучения динамики процесса модифицирования цеолитовых пород ионами Cu^{2+} был привлечен метод ЭПР, обладающий широкими возможностями при исследовании ионов переходных металлов и процессов извлечения их из растворов.

- Булка Г.Р., Варфоломеева Е.К., Винокуров В.М. Изучение изоморфизма щелочных и щелочноземельных элементов в природных катионнозамещенных формах клиноптилолита физическими методами (ЭПР, ЯМР, ИКС, рентгеновская дифрактометрия). – В кн.: Вопросы изоморфизма и генезиса минеральных видов и комплексов. Элиста: Изд-во Калмыцкого ун-та, 1977.
- Булка Г.Р., Винокуров В.М., Власов В.В. Физико-химические особенности клиноптилолитовых пород месторождений СССР и методы их изучения. – В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
- Власов В.В., Волкова С.А. Рентгенографический количественный минералогический анализ цеолитовых (клиноптилолитовых) пород. – В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1974, сб. 10.
- Гвахария Г.В., Схиртладзе Н.И., Батнашвили Т.В. и др. О клиноптилолитовых вулканических туфах северного склона Тriaлетского хребта. – Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 1.
- Лёше А. Ядерная индукция. М.: ИЛ, 1963.
- Михайлов А.С., Кринари А.И., Маслов С.Е. Цеолитовые породы юга Туркмении. – Докл. АН СССР, 1971, т. 199, № 3.
- Челишев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. Обзор. Сер. IV. М.: ОЦНТИ ВИЭМС, 1974.
- Шепкин В.Д. Импульсный двойной ядерный-ядерный резонанс в кристаллах: Автореф. дис.... канд. физ.-мат.наук. Казань: Казан. ун-т, 1977.
- Alietti A. Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites. – Amer. Mineral., 1972, vol. 57, N 10.
- Boles I.R. Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. – Amer. Mineral., 1972, vol. 57, N 9/10.
- Nakajima W. Indexing of x-ray powder data for mordenite. – Bull. Fac. Educ. Kobe Univ., 1973, N 48.
- Passaglia E. The crystal chemistry of mordenites. – Contribs Mineral. and Petrol., 1975, vol. 50, N 1.
- Pfeifer H. Nuclear magnetic resonance and relaxation of molecules absorbed on solids. – In: NMR-basic Principles and Progress. Berlin; New York: Springer Verl., 1972, vol. 7,

УДК 552:549.67(479.22)

Н.И. СХИРТЛАДЗЕ

ГЕОЛОГИЯ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
ОСАДОЧНЫХ ЦЕОЛИТОВ ГРУЗИИ

В начале века изучением цеолитов на территории Грузии занимались такие видные ученые, как П.А. Земятченский [1893], К.Д. Глинка [1906], А.Е. Ферсман [1922], Д.С. Белянкин [1912], А.А. Твалчредидзе [1912], Смирнов [1913] и др.

Позднее эти же минералы из разных регионов Грузии были охарактеризованы А.П. Герасимовым [1931], В.П. Петровым [1935], Д.С. Белянкиным и В.П. Петровым [1940а,б], Г.В. Гвахария [1951], Г.С. Дзоценидзе и др. [1953], Е.П. Ермоловым [1955], а затем Г.Ю. Бутузовой [1964], А.С. Михайловым и др. [1970], Г.В. Гвахария и др. [1972, 1974], В.Г. Гогишвили, Т.Ш. Гогишвили [1974], А.С. Михайловым [1975], В.Г. Гогишвили и др. [1977]. Особенно возрос интерес к природным цеолитам в последние годы, когда они стали широко применяться в промышленности. В настоящее время изучением природных цеолитов занимаются в геологическом институте АН Грузинской ССР, Тбилисском университете, Грузинском политехническом институте им. В.И. Ленина и т.д. Большая и весьма плодотворная работа по изучению физико-химических свойств и применению природных цеолитов ведется в институте физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили АН Грузинской ССР под руководством Г.В. Цицишвили.

Цеолиты генетически связаны с разновозрастными и разнотипными породами, их промышленные месторождения концентрируются преимущественно в осадочных и вулканогенно-осадочных образованиях юры, мела и палеогена.

Цеолиты, связанные с осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями юры. В истории геологического развития территории Грузии юрская эпоха ознаменовалась бурным развитием вулканизма. В этом отношении особенно отличаются нижне- и среднебайосское время, когда вулканизм захватывал большую часть территории Грузии. Формировавшиеся в это время мощные (до 3500 м) геосинклинальные вулканогенные образования слагались лавами и пирокластами спилитов и авгит-лабрадоровых порфиритов. С этим вулканитам связана богатая ассоциация поствулканических — гидротермальных цеолитов.

Начавшееся в раннем байосе погружение и общая трансгрессия в позднем байосе сменяются регрессией, вызванной верхнебайосско-батской орофазой, затем в результате положительных движений появляются отдельные острова и кордильеры, которые становятся основными источниками терригенного материала. С этого же времени резко уменьшается вулканическая деятельность и в условиях мелководья формируются слоистые вулканогенно-осадочные, а местами нормальные осадочные отложения (рис. 1).

Со слоистыми стратифицированными отложениями верхнего байоса, с аммонитовой фауной (*Parkinsonia* cf. *orbignyana* Wetz.) связаны мощные пласты туфов и туффитов, которые являются цеолитоносными. В качестве примера можно привести верхнебайосские отложения района Джава, где в слоистых туфах в восходящем порядке наблюдаются грубообломочные туфобрекчии и туфы с покровами порфирита, за которыми следует чередование псаммитовых, пелитовых и смешанных ломонтитсодержащих туфов. Выше по разрезу ломонтитовые туфы сменяются клиноптилолитовыми туфами. Мощность ломонтитовых туфов около 5 м, клиноптилолитовых — 10 м (рис. 2). Вулканогенно-

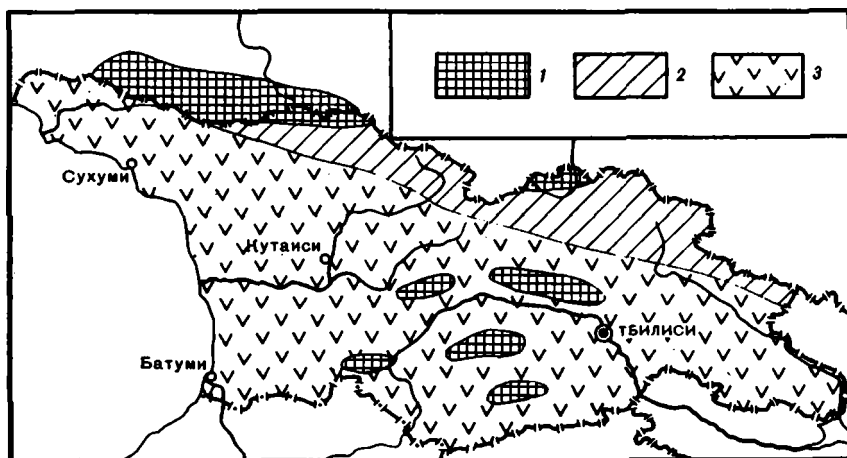


Рис. 1. Палеогеография верхнего байоса

1 - суша; 2 - терригенные отложения; 3 - вулканогенные породы

Рис. 2. Разрез цеолитсодержащих пород в районе Джава у сел. Гуфта

1 - вулканы основного состава; 2 - пелитовые туфы; 3 - туфы с ломонитом; 4 - туфы с клиноптилолитом



осадочные образования верхнего байоса, имеющие весьма широкое распространение, представляют большой интерес с точки зрения поисков в них промышленного месторождения цеолитов.

Регрессия, начавшаяся в верхнем байосе, продолжалась и в батском веке. Верхнебайосско-батская орофаза, с которой связана регрессия, вызвала крупные перемены

палеогеографического характера. Море покидает большую часть территории Грузинской глыбы, на северной периферии которой образуются опресненные мелководные бассейны лагунного типа; такими являются гелатская, ткибульская, магана-ткварчельская лагуны (рис. 3). В батском веке вулканизм почти затухает и терригенный материал поступает в лагуны с байосской порфиритовой суши и с Грузинской глыбы. В некоторых из этих лагун (Гелати) формируется лагунно-континентальная угленосная свита, с которой связаны мощные слои, обогащенные анальцимом.

Анальцимсодержащие сланцы впервые в Грузии были описаны в 1943 г. Г.С. Дзоценидзе в районе Кутаиси. Спустя несколько лет в районе Гелати и Кутаиси в угленосных отложениях верхнего бата было обнаружено [Дзоценидзе, Схиртладзе, 1953] месторождение анальцимовых пород. Анальцимовый горизонт, начиная с Гелатского района, без перерыва тянется на запад в район Кутаиси, где вдоль р. Руа общая мощность угленосной толщи достигает 67 м, из которых анальцимовые слои составляют 44 м.

Мощность обнаженной части угленосной толщи в окрестностях сел. Гелати 62 м, из них 15 м составляют анальцимовые слои (рис. 4). Детальное изучение показало, что анальцим приурочен в основном к пелитовым алевролитам, реже - к мелкозернистым псаммитовым песчаникам; в крупнозернистых песчаниках он не был встречен ни разу.

Исходя из условий нахождения анальцимовых слоев в окрестностях г. Кутаиси было предложено следующее объяснение его генезиса [Дзоценидзе, 1943; Дзоценидзе, Схиртладзе, 1953]. Вместе с обломочным материалом реки сносили с континента в лагуну значительное количество растворенного и коллоидного материала. Последний поступал главным образом в виде золь SiO_2 и

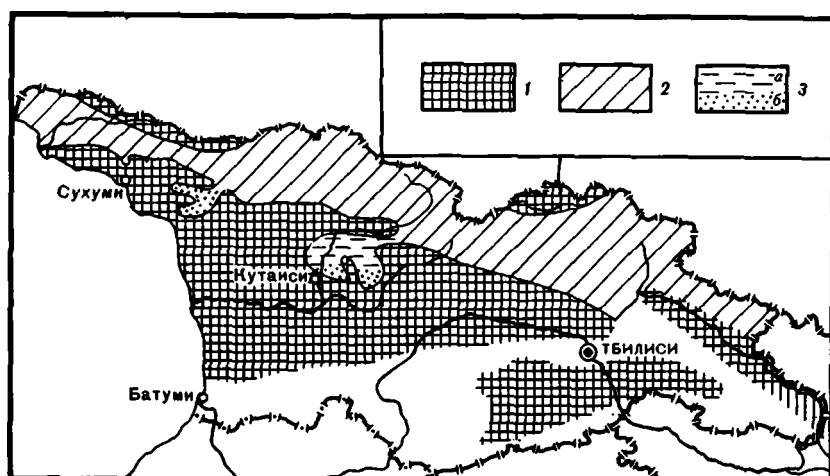
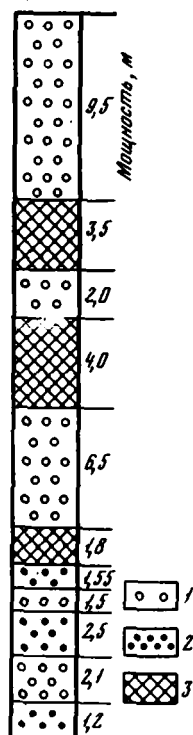


Рис. 3. Палеогеография бата

1 - суша; 2 - терригенные отложения; 3 - лагунная фация: а - глинистая, б - песчанистая

Рис. 4. Разрез аналцимового горизонта в районе Гелати

1 - главная масса аналцима; 2 - псаммитовый алевроит с аналцимовым цементом; 3 - псаммитовый песчаник без аналцима



$Al(OH)_3$. Когда концентрация этих золь стала оптимальной, произошла их взаимная коагуляция. Затем эти коагуляты (гели состава $mSiO_2 + nAl(OH)_3$) адсорбировали из воды ионы Na^+ и K^+ . Образовавшиеся таким образом шарообразные тела разных размеров из коллоидного состояния переходят в кристаллическое.

Морская соленая вода, периодически поступающая в лагуну, с одной стороны, способствовала быстрой коагуляции золь SiO_2 и $Al(OH)_3$, стабилизированных из-за наличия большого количества органического вещества, а с другой - доставляла необходимое количество Na , который адсорбировался коагелом. Когда запас ионов Na исчерпывался, гели образовывали уже не аналцим, а галлуазитоподобный глинистый минерал, который встречается в безаналцимовых песчаниках.

Интенсивный приток речных вод с континента сопровождался привнесом грубозернистого кластического материала, вызывал опреснение и полное прекращение выделения аналцима, поэтому аналцим совершенно отсутствует в прослоях грубозернистых аркозовых песчаников, встречающихся в аналцимовом горизонте угленосной толщи.

Результаты детальных исследований показывают, что никаких признаков вулканического материала в аналцимовых горизонтах Западной Грузии не обнаружено. Поэтому Кутаисско-Гелатское месторождение рассматривается как пример невулканического происхождения аналцима.

В конце юры вулканизм становится менее активным и проявляется только в пределах Грузинской глыбы. В отличие от среднеюрских вулканитов верхнеюрские формируются в субэвральном условиях и обнаруживают более щелочной характер. Среди этих вулканитов преобладают оливиновые базальты и трахибазальты. Вопросы цеолитонности верхнеюрских образований еще недостаточно исследованы, хотя имеются некоторые данные о наличии аналцима в лагунной фации верхней юры.

Цеолиты, связанные с вулканогенно-осадочными образованиями мела. Следующий этап вулканизма на территории Грузии намечается с раннего мела. В апте вулканизм незначительный, а альбе он заметно усиливается и достигает максимума в позднем мелу — в сеномане-туроне. Большая часть продуктов мелового вулканизма погребена под более молодыми образованиями и в настоящее время выступает на поверхность в крупных тектонических структурах.

Среди вулканитов апта и альба господствуют чисто вулканические фации (т.е. лавы и пирокластика) преимущественно основного и среднего состава, с которыми связаны редкие выделения кальциево-натриевых цеолитов. Вулканогенно-осадочные образования, играющие подчиненную роль, почти всегда содержат в небольшом количестве анальцит и ломонтит.

С точки зрения содержания анальцита весьма интересными оказались вулканогенно-осадочные образования сеномана Западной Грузии. Здесь вулканогенные фации распространены широко, но анальцитсодержащими они являются лишь на участке Рачинской синклинали, где в породах анальцит замещает плагиоклаз, образуя иногда кайму вокруг обломков, а местами выполняя функцию цемента. Ввиду того что на этом участке анальцитсодержащие породы являются более мощными и более крупнообломочными, можно предположить, что вблизи них находятся древние подводные вулканические центры, в частности, фумарольно-сульфатарные очаги. Причиной анальцитизации, по Г.С. Дзодзенидзе [1969], следует считать вулканические эксгаляции. В данном случае подразумеваются совместные действия газовых эманаций и морской воды. В этом случае мы имеем своеобразный тип анальцита — эксгаляционный.

Большой интерес представляют верхнемеловые вулканогенно-осадочные образования Аджаро-Триалетии и Артвино-Болнисской глыбы, обогащенные цеолитизированными туфами. В Аджаро-Триалетии верхнемеловые вулканогенно-осадочные образования выступают в ядрах крупных антиклинальных структур (Тедзамская, Горисджварская и др.) или же в тектонических нарушениях. Составление детальных разрезов Тедзамской [Схиртладзе, 1943] и Хведуретской [Схиртладзе и др., 1977] антиклиналей показало, что вулканогенно-осадочные образования нижнего турона заметно обогащены вулканическим стеклом, которое почти полностью превращено в клиноптилолит. В пределах Хведуретской антиклинали клиноптилолитовые туфы имеют мощность от 50 до 150 м. На этом участке мы имеем довольно большое месторождение клиноптилолита.

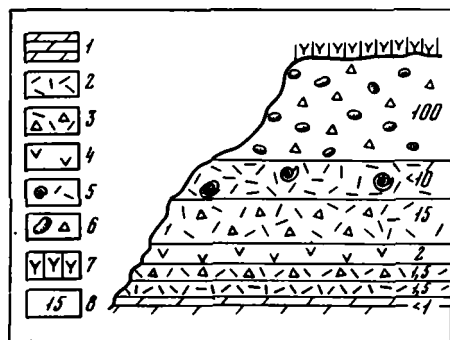
В области Артвино-Болнисской глыбы мощные вулканогенно-осадочные образования верхнемелового возраста слагаются разноцветными кислыми туфами, туффитами и сравнительно редкими прослоями мергелей и известняков. В туфах сеномана и турона установлено наличие высокремнистых цеолитов. Так, например, на участках Тетришкар, Давид-Гареджи, Абульмулак, Мушевани, по данным В.Г. Гогишвили [1974], в туфогенных породах присутствуют морденит и клиноптилолит вместе с кварцем, селадонитом, монтмориллонитом и хлоритом.

В этом же районе нами были изучены зеленые цеолитизированные туфы верхнемелового возраста. Туфовый горизонт, находящийся в весьма удобных для разработки условиях, обнажается на северной окраине сел. Ратевани. Здесь над слоистыми фораминиферовыми мергелистыми известняками, падающими под углом 10–15°, согласно залегают тонкослоистые дацитовые туфы с морденитом, затем дацитовая брекчиевая лава, а выше — средне- и крупнообломочные морденитовые туфы мощностью до 35 м и более. Туфовый горизонт поднимается и выше по склону, однако он здесь перекрыт делювием и мощным покровом долерита (рис. 5).

Петрографически это типичные витрокристаллокластические дацитовые туфы, сложенные в большинстве случаев пузыристыми и волокнистыми обломками вулканического стекла, обломочными зернами олигоклаз-андезина, кварца и реже — угловатыми обломками микролитовых лав. Обломки стекла, составляющие приблизительно 2/3 всей массы породы, замещаются морденитом и монтмориллонитовой массой.

Рис. 5. Строение туфового горизонта у сел. Ратевани

1 – тонкослоистые мергели; 2 – тонкослоистые туфы с морденитом; 3 – грубослоистые туфобрекчии с морденитом; 4 – брекчиевая лава; 5 – тонкозернистый известковый туф с микрофауной без морденита; 6 – почва и валуны; 7 – долериты; 8 – мощность, м



Аналогичным составом характеризуются и другие зеленые туфогенные породы турон-сантона, распространенные не только в окрестностях сел. Ратевани, но и в других местах Болнисского района. Однако имеются случаи, когда в разрезах некоторые слои тонкозернистого туфа состоят только из монтмориллонита и карбоната кальция с микрофауной, а морденит почти отсутствует. Тем не менее верхнемеловые вулканогенно-осадочные образования Артвино-Болнисской глыбы заслуживают внимания с точки зрения нахождения в них промышленных месторождений высококремнистых цеолитов.

Цеолиты, связанные с осадочными и вулканогенно-осадочными образованиями палеогена. После некоторого затишья, имевшего место в конце позднего мела (маастрихт – датский век), вулканизм вновь оживляется – особенно сильно в среднем эоцене, когда общая трансгрессия и погружение достигают своего максимума. Эоценовый вулканизм захватывает почти всю область Аджаро-Триалетии и часть Артвино-Болнисской глыбы.

Вулканогенно-осадочные образования среднего эоцена Аджаро-Триалетии расчленены [Гамкредидзе, 1949] на три толщи: нижнюю слоистую пестроцветную туфогенную, среднюю массивную туфобрекчиевую и верхнюю слоистую туфогенную. Первые две представлены в восточной части Триалетского хребта, верхняя толща обнажается в западной части хребта и в Ахалцихской депрессии.

Изученные нами геологические разрезы показали, что цеолитсодержащими являются все слоистые туфогенные породы среднего эоцена, но особенно обогащенными оказались нижние слоистые пестроцветные туфогены Триалетского хребта и верхние слоистые туфогенные породы Ахалцихской депрессии.

С нижними слоистыми пестроцветными туфогенно-осадочными образованиями Триалетского хребта в районе Дзегви-Хеордзула и Тедзами-Занадриси связаны месторождения клиноптилолита. Мощность клиноптилитовых слоев в этих месторождениях, ассоциация аутигенных минералов, характерная ископаемая фауна среднего эоцена и строение нижней части показаны на рис. 6.

Главнейшими породообразующими цеолитами являются здесь клиноптилолит, гейландит и анальцит, с которыми часто ассоциируют монтмориллонит, кальцит и агрегатный кварц. Аналогичная картина наблюдается в разрезах Ахалцихской депрессии, хотя, по данным А.С. Михайлова, в восточной части этой депрессии на участке Цинубани встречается также филлипсит. Кроме того, в некоторых участках депрессии по простираению клиноптилитовые пачки полностью замещаются гейландитовыми.

В этом отношении несколько отличаются нижние слоистые туфогенно-осадочные породы окрестностей г. Тбилиси. Здесь, в так называемых дабаханских слоях, давно обнаружено наличие мощных пачек почти полностью ломонтизированных, преимущественно витрокластических туфов. Наличие ломонита лишь на участке Тбилиси в районе проявления термальных источников не исключает возможности образования хотя бы части этого минерала гидротермальным путем.

В 1978 г. в юго-западной части Грузии, в районе Аспиндза (окрестности сел. Идумала), нами было обнаружено еще одно месторождение клиноптилолит-

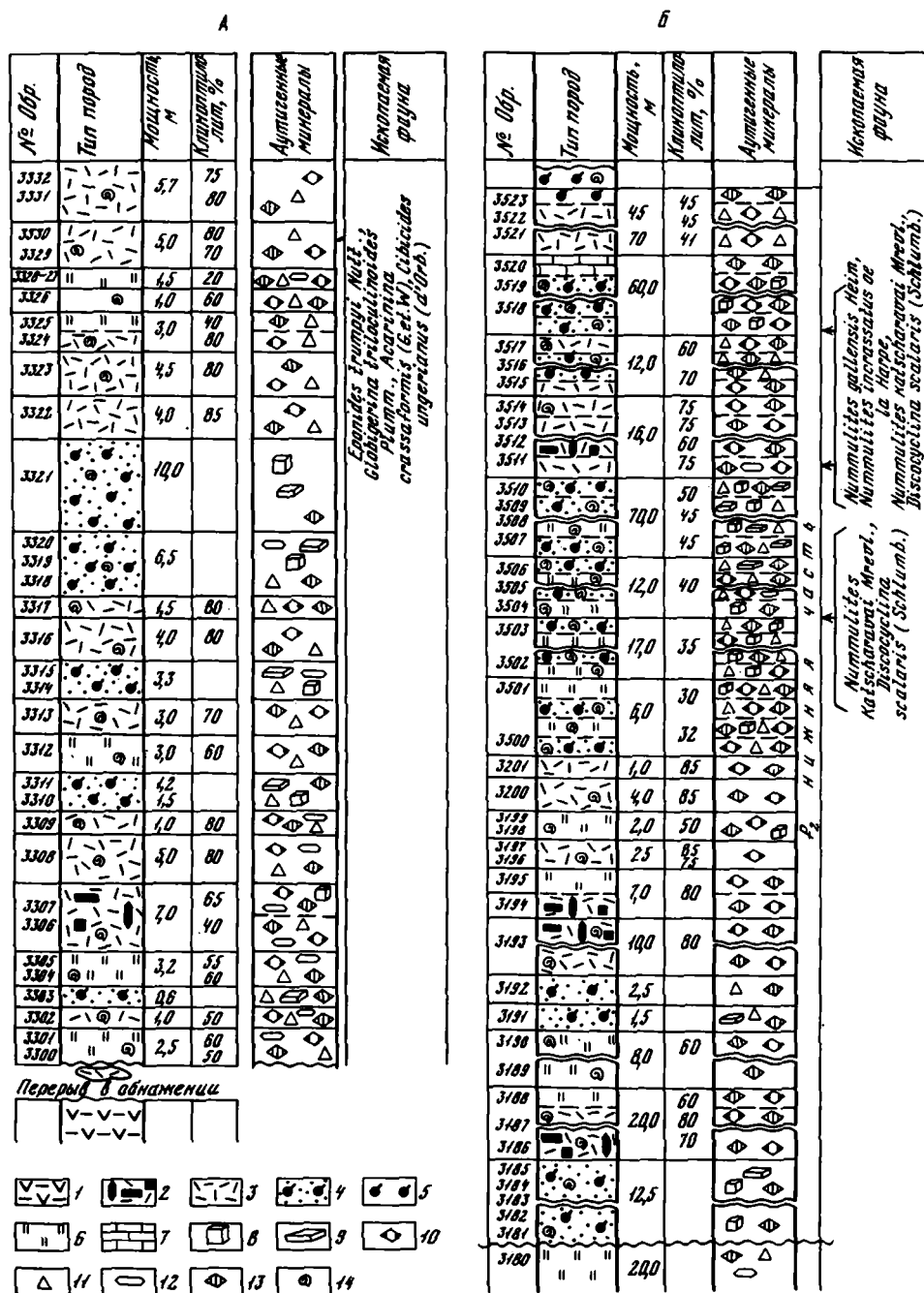


Рис. 6. Характерные разрезы нижних слоистых пестроцветных туфогенно-осадочных пород, наблюдаемых на участке Дзегви-Хекордзула (разрез А - по р. Накуртхови) и Тедзами-Зенадриси (разрез Б - по линии Тедзамисхеви-Накаловари)

1 - крупнообломочные вулканические брекчи и литокластические туфы; 2 - витрокристаллокластические туфы (частично цеолитизированные); 3 - витрокластические туфы (сильно цеолитизированные); 4 - граувакковые туф-фиты; 5 - граувакковые песчаники; 6 - аргиллиты и мергели с туфовым материалом; 7 - известняки; 8 - анальцим; 9 - гейландит; 10 - криноптилолит; 11 - монтмориллонит; 12 - кварц (агрегатный); 13 - кальцит; 14 - микрофауна

та. Здесь цеолитсодержащие туфогенные стекловатые породы приурочены к более молодым отложениям палеогена, в частности, к самой верхней части верхнего эоцена и, возможно, к низам олигоцена. Довольно мощные (от 3 до 12 м) и весьма однородные пачки клиноптилолитовых пород распространяются по обе стороны р. Куры на протяжении нескольких километров. Количество клиноптилолита в этих породах варьирует от 60 до 85%. Месторождение расположено вблизи шоссе на дороге в весьма удобных для добычи условиях.

В литературе имеются данные [Ермолова, 1955] о нахождении анальцита и морденита в песчано-глинистых отложениях олигоцена и миоцена Грузии. Как указывает Е.П. Ермолова, эти минералы образованы здесь путем разложения вулканического материала.

Вызывает интерес Чиатурское месторождение клиноптилолита, где цеолитсодержащими отложениями является песчано-глинистая толща олигоцена (количество клиноптилолита здесь достигает 40%). Г.Ю. Бутузова [1964], специально изучавшая это месторождение, считает, что основным источником SiO_2 и Al_2O_3 при формировании цеолита является механически внесенный в морской бассейн материал — песчаные, алевритовые и глинистые частицы (монтмориллонит): их интенсивное растворение и вынос отдельных компонентов и порождали процессы диагенетического цеолитообразования. Но Г.С. Дзюцендзе считает, что в цеолитсодержащих отложениях присутствовал вулканический материал в виде пепла и цеолит был образован путем разложения последнего. Как видим, в данном случае вопрос генезиса цеолита является спорным.

Следует подчеркнуть, что большинство упомянутых цеолитосодержащих пород содержит типичную для области шельфа и континентального склона микро- и макрофауну (см. рис. 6), указывающую на нормальную, местами пониженную соленость морской воды. Кроме того, ассоциирующие с цеолитами минералы указывают на то, что среда, в которой формировались цеолиты, была слабо-щелочная или щелочная.

Итак, характер фации, а также остатки ископаемой фауны, найденной в верхнебайосских, в верхнемеловых и эоценовых вулканогенно-осадочных образованиях, свидетельствуют о том, что диагенетические превращения вулканического материала в цеолиты протекали в мелководных морских условиях, а в некоторых местах (Диди-Гареджи, Мушевани, окрестности Тбилиси и др.), возможно, и при участии гидротермальных процессов.

Охарактеризованные выше цеолитсодержащие осадочные и вулканогенно-осадочные образования юры, мела и палеогена Грузии обладают значительной мощностью и широким распространением, а благодаря содержанию в них богатых промышленных залежей цеолитсодержащих пород заслуживают большого внимания.

Литература

- Белянкин Д.С. Тешенит из Курсеби. — Изв. СПб. политехн. ин-та, 1912, т. 17.
Белянкин Д.С., Петров В.П. Тешенито-камptonито-мончикитовые интрузии окрестностей г. Ахалцихе. — Труды ИГН АН СССР, 1940а, вып. 21. Петрогр. сер., № 7.
Белянкин Д.С., Петров В.П. История исследования и некоторые новые данные по тешенитам и родственным цеолитсодержащим породам на территории Грузии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1940б, т. 69, № 2/3.
Бутузова Г.Ю. К познанию цеолитов гейландитовой группы. — Литол. и полезные ископ., 1964, № 4/5.
Гамкрелидзе П.Д. Геологическое строение Аджаро-Триалетской складчатой системы. Тбилиси, 1949.
Гвахария Г.В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, 1951.
Гвахария Г.В., Схиртладзе Н.И., Батиашвили Т.В. и др. О клиноптилолитах вулканических туфов северного склона Триалетского хребта. — Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 1.
Гвахария Г.В., Схиртладзе Н.И., Батиашвили Т.В. и др. Проявления цеолитов в вулканогенно-осадочных формациях Аджаро-Триалетии. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1974, № 7.

- Герасимов А.П. Тешениты с р. Иори. — Труды Гл. геол.-развед. упр., 1931, вып. 29.
- Глинка К.Д. Исследование в области процессов выветривания. — Труды СПб. о-ва естествоиспытат., 1906, т. 34, вып. 5.
- Гогишвили В.Г., Гогишвили Т.Ш. Месторождения высококремнистых цеолитов и замечания к теории диагностического цеолитообразования. — В кн.: Вулканогенно-осадочный литогенез. Южно-Сахалинск, 1974.
- Гогишвили В.Г., Хундадзе А.Г., Амхриханова Н.Г. Гидротермальное превращение Дзегвского клиноптилолита в морденит. — В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
- Дзоценидзе Г.С., Схиртладзе Н.И. Анальцимовый горизонт батской угленосной свиты Окрибы. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии. М.: Изд-во АН СССР, 1953, т. 1.
- Дзоценидзе Г.С. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М.: Недра, 1969.
- Ермолова Е.П. Анальцит и морденит в олигоценовых и миоценовых отложениях Западного Закавказья. — В кн.: Труды Минералогического музея. М.: Изд-во АН СССР, 1955, т. 7.
- Землячченский П.А. К минералогии Кавказа. — Вестн. естествознания. СПб., 1893, № 5/6.
- Михайлов А.С. Цеолитовые породы Закавказья. — Сов. геол., 1975, № 9.
- Михайлов А.С., Кринари А.И. Перспективы поисков промышленных месторождений экзогенных цеолитов в СССР. — Сов. геол., 1970, № 4.
- Петров В.П. Жильные породы Аджаристана. — В кн.: Материалы для геологии и петрографии Грузии. М., 1935, вып. 14, (Сер. Закавказская).
- Смирнов Н.Н. О породообразующих пироксенах и цеолитах г. Цхрацхаро в Закавказии. — Сборник Минерал. ин-та. 1913.
- Схиртладзе Н.И. Тешенитовая формация Западной Грузии. — Труды Геол. ин-та АН СССР. Сер. минерал.-петрогр., 1943, т. 1. На груз. яз.
- Схиртладзе Н.И., Гвахария Г.В., Батияшвили Т.В. и др. — Геологические условия нахождения некоторых цеолитсодержащих пород Грузии. — В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
- Твалчрелидзе А.А. К минералогии Батумского края. — Изв. Акад. наук, СПб., 1912.
- Ферсман А.Е. Материалы к исследованию цеолитов России: Ч. 4. Общий обзор цеолитов России. — Труды Геол. и минерал. музея, 1922, т. 2, вып. 7.

УДК 549.67:552.3

В.В. НАСЕДКИН, В.Х. НАСЕДКИНА

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ КЛИНОПТИЛОЛИТ-МОРДЕНИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

В настоящее время большинство исследователей выделяют две основные морфологические группы цеолитовых проявлений. Одни приурочены к стратифицированным толщам главным образом третичного возраста. Им приписывается осадочно-диагенетическое происхождение [Михайлов, 1978; Схиртладзе, 1978]. Проявления второй группы локализуются в палео и современных вулканических зонах и поясах. Генезис этих пород более очевиден. Большинство исследователей связывают их с гидротермальным метаморфизмом вулканофенных и вулканогенно-осадочных пород [Набоко, 1963, 1978; Steiner, 1963]. По-видимому, обширную группу составляют и промежуточные по генезису образования. Явления регионального эпигенеза и формирование цеолитов в осадках современных океанов некоторые авторы связывают с глубинными, скрытыми под мощной толщей осадочных и метаморфических пород магматическими очагами [Коссовская, 1978].

Авторами в течение многих лет изучались цеолитовые породы вулканических областей. В данной статье рассматривается относительно узкий класс цеолитовых пород, состоящих в основном из клиноптилолита и морденита. Эти минералы в больших количествах образуются за счет изменения кислых вулканических пород — от дацита до липарита.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Клиноптилолит-морденитовые породы характеризуются удивительным единообразием состава и структуры в пределах таких крупных вулканических структур, как пояса и зоны. Эти цеолиты образуются по вулканическому стеклу и наследуют основные черты состава исходных пород, которые, в свою очередь, в значительной степени определяются характером вулканизма. Рассмотрим некоторые закономерности локализации цеолитовых пород в пределах Охотско-Чукотского пояса, Камчатки и Восточного Забайкалья.

Охотско-Чукотский вулканогенный пояс

Большинство исследователей считает, что Охотско-Чукотский вулканогенный пояс образовался в зоне сочленения кайнозойской геосинклинальной системы и мезозойских складчатых структур Азиатского континента. Он протягивается с юго-запада на северо-восток от Удской губы до мыса Дежнева примерно на 3500 км. Ширина варьирует от 60–80 до 250–300 км.

В геолого-структурном отношении вулканогенный пояс неоднороден как по простиранию, так и в поперечнике. По простиранию пояс делится на две зоны — внешнюю и внутреннюю. Внешняя зона обращена к Сибирской платформе, внутренняя — к восточному побережью. В поперечном направлении выделяют четыре сектора: Центральное-Чукотский, Анадырский, Пенжинский, Охотский [Белый, 1978]. Каждый сектор, в свою очередь, подразделяется на ряд более мелких блоков, ограниченных сериями поперечных и продольных разломов. Вероятно, образование блоков произошло на позднем этапе формирования пояса. Этот вывод подтверждается существующими представлениями о распределении вулканических формаций: нижней андезитовой и верхней липаритовой.

На территории вулканогенного пояса породы андезитовой формации распространены широко и образуют около 30% от объема вулканогенных пород. Андезитовая формация образует непрерывную полосу вдоль всего пояса.

В противоположность андезитовой формации для липаритовой формации характерно наличие крупных, но не сливающихся вулканических полей островного типа. Блоки-острова граничат с более древними осадочными и вулканогенными породами по разломам.

С юго-запада на северо-восток могут быть выделены следующие поля кислых вулканических пород: Мареканское, Янское, Арманское, Хасынское, Ольское, Тальско-Хетинское, Кэнское, Омолонское, Пэкульнейское, Эгвекинотское и далее на восток до мыса Ныгчигэн (рис. 1). Несколько особняком расположен Рарыткинский блок. Перечисленные блоки или поля распространения кислых эффузивов и их пирокластов, в свою очередь, разбиты разломами на более мелкие участки.

Для всех блоков, или "островов", характерна единая схема развития вулканизма. Первая фаза — эксплозивная. С ней связано накопление мощных толщ туфов и сваренных туфов кварцевого порфира. После интенсивных эксплозий вулканическая деятельность затухает и возобновляется после некоторого перерыва из относительно мелких вулканических аппаратов центрального типа — вторая фаза. С ней связано накопление тонкообломочного пемзового и витрокластического туфа. Третья фаза — экструзивная. Она характеризуется внедрением даек и штоков липаритов и перлитов. Четвертая фаза также носила эксплозивный характер. В результате этих эксплозий произошло накопление мощной толщи сваренного туфа. После ее завершения вулканическая деятельность на всей территории Охотско-Чукотского вулканогенного пояса надолго

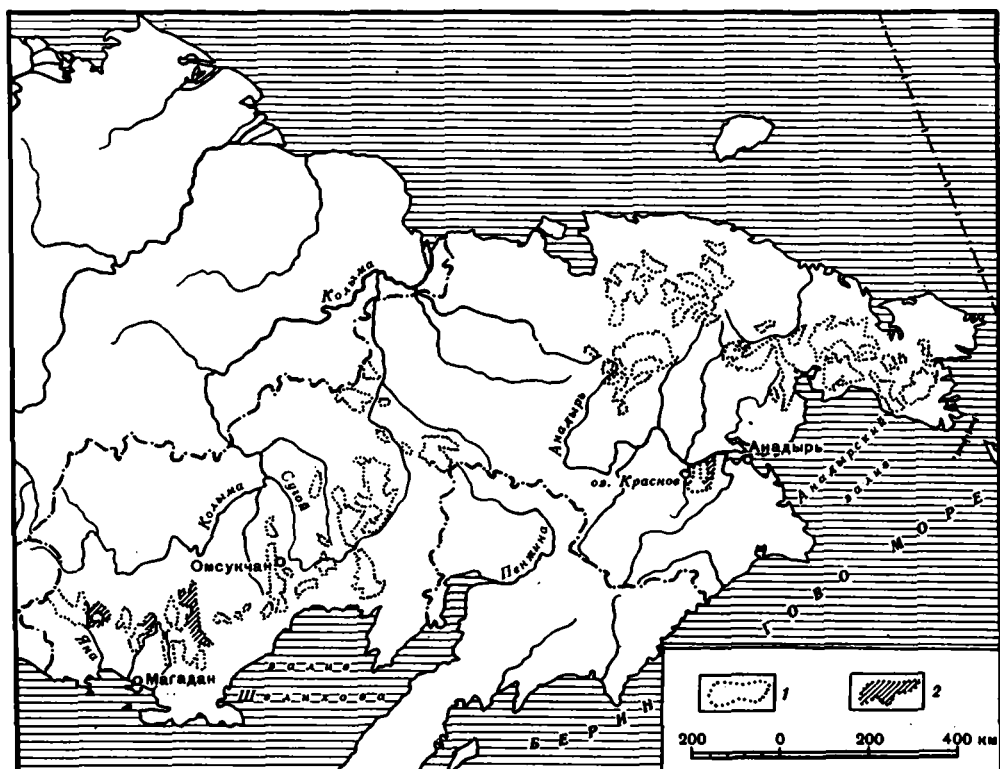


Рис. 1. Схема размещения кислых вулканитов в зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса

1 – поля кислых вулканитов; 2 – поля кислых вулканитов, в которых установлены проявления морденит-клиноптилолитовой минерализации

прекратилась. Оживление вулканической деятельности произошло в начале палеогена. В пределах всего пояса проявился главным образом базальтовый вулканизм.

Наиболее детально были изучены (с юга на север) Янский, Арманский, Кэнский, Тальско-Хетинский и Рарыткинской блоки. В кислых эффузивах и их пирокластах отчетливо выделяются два комплекса метаморфогенных минералов. Повсеместно на обширных площадях проявляется метаморфизм фации вторичных кварцитов. Он выражается в окварцевании, серицитизации и каолинизации. Среди измененных кварцевых порфиров и их туфов залегают дайки и штокообразные тела липаритов и перлитов, причем наиболее широко распространены дайки и серии даек, приуроченные к линейным тектоническим зонам или в виде радиальных тел к структурам центрального типа. Во всех известных случаях цеолиты (клиноптилолит и морденит) образуются по кислому вулканическому стеклу.

В верховьях р. Левого Яны (Янский блок) цеолиты обнаружены в дайке перлита и в витрокластическом туфе, подстилающем этот комплекс. В первом случае клиноптилолит распределен равномерно по всему объему стекла, содержащего до 9–12 вес.% H_2O .

На левобережье р. Армань, в верховьях ручья Утесного (Арманский блок), цеолиты (клиноптилолит и морденит) замещают стекло даек, прорывающих витрокластический туф. В вышележащих сваренных туфах цеолитизация проявилась незначительно.

Весьма характерна цеолитизация для вулканогенных пород Тальско-Хетинского блока. В пределах Хетинской части этого блока клиноптилолит проявляется главным образом в трещинных телах типа даек (подробное описание

см. ниже). Аналогичная картина характерна для верховьев р. Талой. Однако имеется и различие: здесь наблюдался переход от трещинного типа цеолитизации на некоторой глубине к площадному. В вертикальном направлении (сверху вниз) наблюдается смена минеральных парагенезисов. В верхней части разреза клиноптилолит ассоциирует с монтмориллонитом. На более глубоких уровнях вместо клиноптилолита присутствует морденит. Характерна ассоциация морденита с хлоритоподобным слоистым силикатом и альбитом.

В Рарыткинском блоке (детальное описание см. ниже) выделена линейная зона цеолитизации мощностью до 50 м. Цеолитовые породы могут быть встречены и в других блоках Охотско-Чукотского вулканогенного пояса, причем наиболее вероятно в тех, в которых наряду с верхнемеловым — нижнетретичным кислым вулканизмом проявлен и более молодой базальтовый вулканизм.

Камчатская вулканическая область

На территории Камчатки выделяются две главные структурно-геоморфологические зоны: Срединный хребет и система Восточных прибрежных хребтов. Эти горные системы разделены Центрально-Камчатской депрессией. Существующие схемы тектонического районирования Камчатки в значительной степени основываются на главных геоморфологических элементах. Названные зоны, в свою очередь, поперечными разломами расчленяются на серию блоков [Власов и др., 1963; Фаворская, 1969; Огородов и др., 1972].

В пределах Срединного хребта выделяются следующие вулканотектонические единицы (с юга на север) (рис. 2): Срединный массив, или Малкинское сводовое поднятие (1); система хребтов, испытавших поднятие в плиоцен-раннечетвертичное время (2). Последняя, в свою очередь, делится на две подзоны: восточную, в пределах которой главную роль играл третичный вулканизм (2а), и западную, где наряду с третичным интенсивно проявлен четвертичный вулканизм (2б). В западной подзоне Э.Н. Эрлих выделяет целую систему так называемых грабен-синклиналей.

Восточные прибрежные хребты рассматриваются как сводовые поднятия, в основании которых залегают меловые и палеоцен-миоценовые отложения. Для этих блоков характерно широкое развитие продуктов главным образом третичного вулканизма. Блоки земной коры, расположенные между поднятиями, рассматриваются как зоны опускания грабен-синклинального типа (см. рис. 2).

На всей территории Камчатки, исключая Срединный массив, кислый вулканизм проявился в верхнем миоцене-плиоцене. Этот временной интервал соответствует

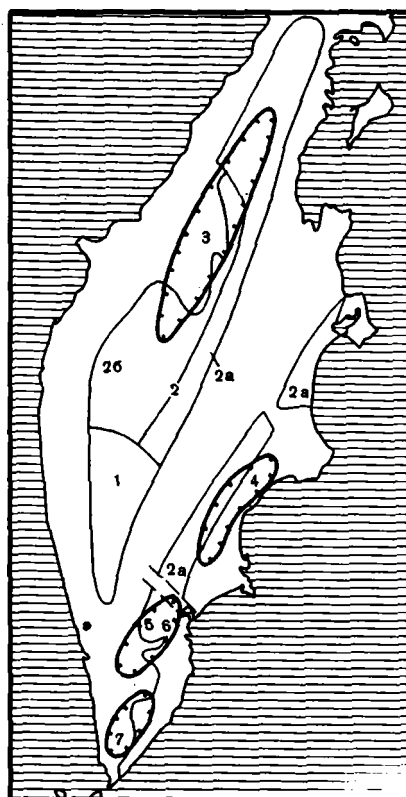


Рис. 2. Районы возможного проявления клиноптилолит-морденитовой минерализации на территории Камчатки

1 — Срединный массив; 2 — зоны распространения пород третичного и четвертичного вулканизма (подзоны с преобладанием: 2а — третичного вулканизма, 2б — четвертичного); 3 — области возможного проявления цеолитов, главным образом клиноптилолита и морденита; 4 — проявления в бассейне р. Гейзерной; 5 — Ягоднинское месторождение; 6 — Паратунское месторождение; 7 — Паужетка

формированию так называемой алнейской серии. В нижней части разреза преобладают андезиты, андезито-дациты, дациты, в верхней — липариты. Развитие кислого вулканизма обычно происходило в два этапа. Первому соответствует интенсивная эксплозивная деятельность, со вторым связано образование экстрוזий и относительно небольших по протяженности потоков.

На Камчатке могут быть выделены следующие проявления цеолитовых пород (с юга на север): район Паужетки, верховье р. Банной, Начикинская депрессия, долина р. Паратунки, бассейн р. Гейзерной и водораздел Гейзерной и Шумной, верховья рек Тигель и Калгауч.

В районе Паужетки цеолитообразование связано с современным гидротермальным метаморфизмом в зоне разгрузки глубинных гидротерм [Набоко, 1961]. Цеолитизация имеет площадное распространение. С современной гидротермальной деятельностью в зоне грабен-синклиналей связаны цеолиты Больше-Банного и Паратунского гидротермальных месторождений [Трухин, Петрова, 1976].

В южной части Начикинской депрессии цеолитизация проявлена более локально. Интенсивно цеолитизированные витрокластические туфы и вулканические стекла приурочены к кислому экстрוזивному комплексу, расположенному в центре кальдеры андезитового вулкана.

Сложный характер цеолитизации наблюдается в бассейне р. Гейзерной. Современное минералообразование в этом районе детально изучено С.И. Набоко с сотрудниками (1961–1974 гг.). В то же время здесь имеются и более древние, нижнечетвертичные цеолитовые породы, состоящие главным образом из клиноптилолита. Проявления цеолитов известны также в верховьях рек Тигель и Калгауч. Клиноптилолит и морденит замещают стекло кислого витрокластического туфа. Среди перечисленных проявлений цеолитов скопления клиноптилолита или клиноптилолита в ассоциации с морденитом, как правило, связаны только с толщами кислых пирокластических пород. Так как кислый вулканизм наиболее широко проявился в позднем миоцене-плиоцене, то пирокластические толщи алнейской свиты рассматриваются как наиболее перспективные на цеолиты этого типа.

Вулканическая область Восточного Забайкалья

В пределах Восточного Забайкалья кислый вулканизм проявился в весьма своеобразной форме. В позднем мезозое в результате раскола кристаллического фундамента по системе разломов главным образом северо-восточного простирания произошло образование впадин типа грабенов или грабен-синклиналей. В данное время по результатам мелкомасштабного картирования можно выделить свыше 30 впадин. Нами исследовался вулканизм Мухор-Талинской, Могзонской (Холинской) и Закультинской впадин (рис. 3).

Мухор-Талинская депрессия расположена в 120 км к востоку от г. Улан-Удэ. Она имеет субширотное простирание. Ширина впадины достигает 3–3,5 км. Впадина образовалась в результате опускания узкого блока кристаллических верхнепротерозойских пород, которое произошло в середине мезозоя. Впадина выполнена верхнеюрскими — нижнемеловыми осадочными породами. Вулканизм проявился в позднем мелу. Формирование Мухор-Талинского вулканического комплекса происходило в несколько этапов [Наседкин, 1963; Волянок, 1972]. На первом этапе сформировался крупный трахиандезитовый и трахитовый вулкан; на втором — на северном фланге этого вулкана образовался побочный вулканический аппарат, с которым связаны комендитовые лавы. Формирование комплекса завершилось внедрением даек трахита и затем излиянием трахибазальтовых лав (рис. 4).

В формировании комендитового вулкана можно выделить несколько фаз. С первой, эксплозивной фазой связано образование мощной туфовой толщи, на второй, эффузивной произошло излияние лав и образование потоков, на третьей сформировалась экстрюзия, относительно хорошо сохранившаяся в юго-восточной части массива.

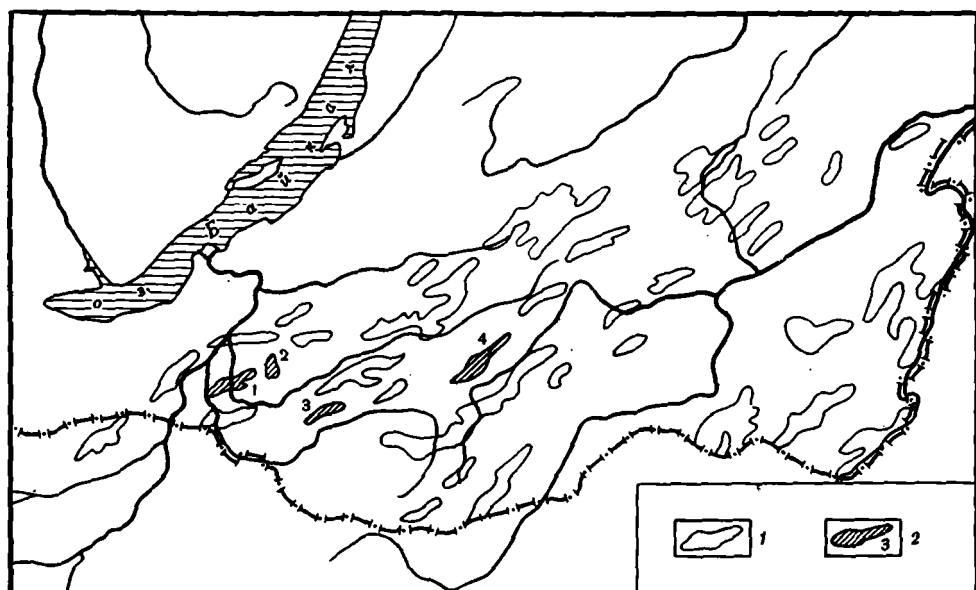


Рис. 3. Схема размещения на территории Забайкалья впадин, выполненных вулканогенными породами верхнего мезозоя

1 – впадины, в кислых вулканических породах которых возможна цеолитовая минерализация; 2 – впадины, выполненные вулканогенными породами, содержащими цеолиты – клиноптилолит и морденит (цифры на карте): 1 – Мухор-Шибарская, 2 – Мухор-Талинская, 3 – Закультинская, 4 – Холинская

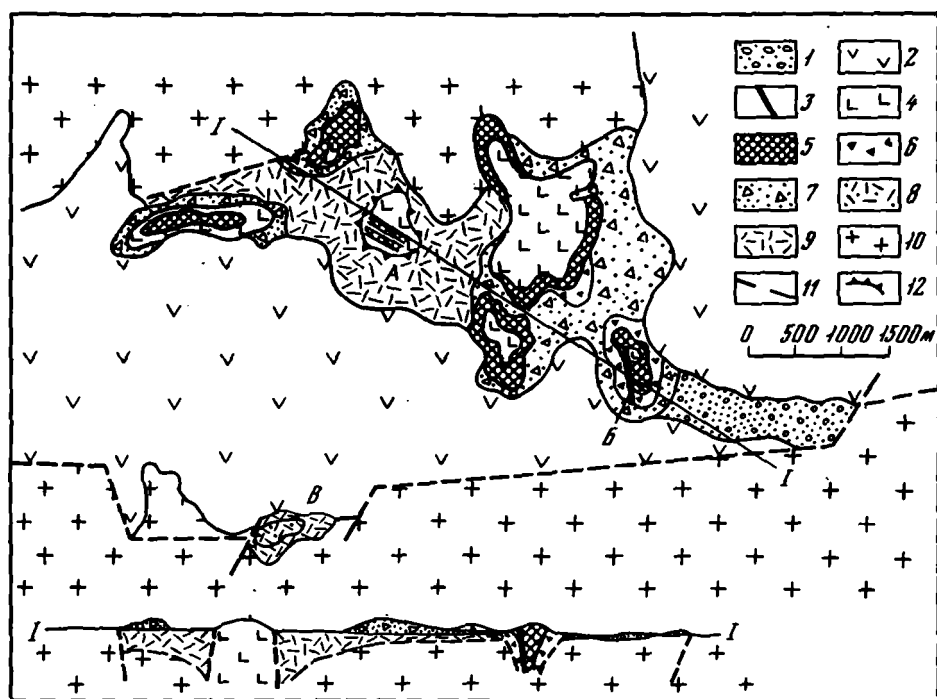


Рис. 4. Схематическая геологическая карта Мухор-Талинского вулканического комплекса

1 – туффи́ты; 2 – щелочной базальт; 3 – дайки трахита; 4 – щелочной липарит; 5 – вулканическое стекло (перлит), в том числе цеолитизированный; 6 – агломератовый туф; 7 – цеолитовый витрокластический туф; 8 – цеолитизированный стекловатый трахиандезит; 9 – трахит; 10 – гранит; 11 – разлом; 12 – центр палеовулкана. А – главный вулканический аппарат, Б – экструзив, В – экструзив трахиандезита

Цеолитизации подвергнута толща витрокластического туфа. Однако наиболее интенсивно она проявляется вокруг вулканических экструзий и вдоль разломов. Для данного района характерен следующий разрез: в нижней части залегает интенсивно цеолитизированный витрокластический туф; далее, выше по разрезу, расположены слабо измененные массивные стекла краевой части экструзива или лавового потока; еще выше по разрезу они сменяются глубоко гидратированными перлитами с незначительной примесью цеолитов и минералов группы монтмориллонита.

Аналогичная картина наблюдается в Холинской депрессии на участке, расположенном к северу от железнодорожной станции Могзон. При разведке Холинского месторождения перлита была разбурена площадь примерно $4 \times 5 \text{ км}^2$. В скважинах глубиной до 150–200 м был выявлен следующий разрез (снизу вверх): глубоко цеолитизированный витрокластический туф, цеолитизированное кислое стекло (перлит), глубоко гидратированный перлит с незначительной примесью цеолитов, неизмененный гидратированный перлит.

Минералогически цеолитизация проявляется в образовании клиноптилолита. Морденит присутствует в подчиненном количестве. Он образует прожилки, замещает стекло центральных зон перлитовых ядер, выполняет пустоты.

ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

К локальным мы относим структуры, расположенные в пределах вулканических поясов, зон, впадин. Размеры их варьируют от нескольких сот метров до 4–5 км. Выделяются структуры тектонические, вулканотектонические и стратифицированные.

Тектонические структуры

К тектоническим мы относим цеолитовые тела или зоны цеолитизации, связанные с разломами и зонами трещиноватости. Цеолиты образуются вдоль трещин или замещают стекло даек различных масштабов. В качестве характерного примера этого типа цеолитизации можно привести Правохетинское дайковое поле, расположенное в пределах Тальско-Хетинского блока кислых эффузивов (Магаданская область).

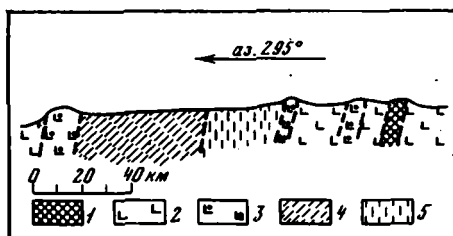
В верховьях р. Хеты выявлено свыше 20 дайковых тел перлита, в той или иной степени цеолитизированного. В южной части района дайки образуют систему радиальных тел, сходящихся к ядру, представленному штоком кварцевого порфира. В северной части района дайки локализируются вдоль трещин, огибающих крупный липаритовый массив. Серия даек перлита также расположена вдоль крупного разлома северо-восточного простирания.

Так как цеолиты образуются по вулканическому стеклу, то масштабы зон цеолитизации определяются параметрами даек. По простиранию они варьируют от 50–100 до 400–600 м. Мощностъ колеблется от 20 до 100–200 м. Наиболее интенсивной цеолитизации подвергнуты дайки, расположенные вблизи главного разлома северо-восточного простирания. Непосредственно вблизи зоны разлома стекло дайковых тел на 80–90% замещено минералами группы цеолитов, главным образом морденитом. По мере удаления от разлома количество цеолитов уменьшается, а количество неизмененного стекла соответственно возрастает. На расстоянии 100–200 м от разлома встречаются перлиты, содержащие не более 5–10% вторичных минералов.

Интенсивно цеолитизированные перлиты встречаются вблизи южной периферии липаритового массива. Здесь отмечаются крупные тела почти полностью цеолитизированных перлитов. Наиболее характерна ассоциация клиноптилолит-морденит-монтмориллонит. Клиноптилолит относится к кальциевой разновидности. Наиболее тесно ассоциируют клиноптилолит и монтмориллонит, которые образуются по трещинкам. Присутствие морденита свидетельствует о глубокой цеолитизации стекла. Агрегаты морденита, как правило, выполняют центральные части перлитовых лукович.

Рис. 5. Геологический разрез через цеолитовую зону р. Тальян, Анадырский район (Охотско-Чукотский вулканогенный пояс)

1 - перлит; 2 - липарит; 3 - сферолитовый липарит; 4 - клиноптилолит-морденитовая порода; 5 - монтмориллонитовая глина



В пределах данного участка устанавливается следующее соотношение между типами гидротермального изменения вулканических пород. Сваренные туфы кварцевого порфира подвергнуты окварцеванию и каолинизации. Гидротермальные минералы этого типа сравнительно равномерно распространены по всей площади. Цеолитизация и монтмориллонитизация носят локальный характер. Эти минералы локализируются вдоль тектонических трещин.

Приуроченность цеолитов к трещинным структурам также подтверждается на примере Рарыткинского блока кислых эффузивов, входящего в систему Охотско-Чукотского вулканогенного пояса.

В пределах Рарыткинского блока, в верховьях р. Тальян, была откартирована полукольцевая вулканическая структура, представляющая собой эродированный вулкан центрального типа. Восточный и западный фланги структуры состоят из сваренного туфа. Внутри внешнего полукольца сохранились остатки липаритового вулканического аппарата. Они выделяются в виде дугообразной возвышенности с крутыми обрывистыми склонами, обращенными к центру предполагаемого вулкана. Ядро структуры сложено липаритами, образующими штокообразные тела, пересекаемые серией параллельных даек. Состав даек различен: от липарита и перлита до дацита.

Дайки приурочены к тектонической зоне мощностью до 120 м (рис. 5). В пределах этой зоны породы сменяются с юго-востока на северо-запад в такой последовательности: дайка перлита, вмещающий измененный липарит, дайка сферолитового липарита, измененный липарит, вторая дайка сферолитового липарита, зона монтмориллонитовой глины, зона цеолитизированного витрокластического туфа, дайка сферолитового липарита, измененный липарит.

Монтмориллонитовые глины образуют зону мощностью до 25-30 м. Монтмориллонит, по-видимому, представлен щелочной разновидностью. Макроскопически это белая, со слабо-зеленоватым оттенком пластичная глинистая порода. Мощность зоны цеолитизации достигает 50 м. Цеолитовые породы имеют светло-зеленую окраску. Главным породообразующим минералом является клиноптилолит.

Вулкано-тектонические структуры

К вулкано-тектоническим структурам относятся кальдеры с экстрезивным куполом или вулканом центрального типа в центре и крупными скоплениями витрокластического туфа, окаймляющего данный центр. Типичным примером структур этого типа является Ягоднинский вулканический массив, расположенный на водоразделе р. Банной и системы ручьев, текущих в Начикинское озеро.

Ягоднинский вулканический массив включает разнородные в геологическом отношении элементы: измененные кислые туфы, липаритовые экстрезивы, дацитовые купола, дайки, реликтовые формы кальдеры андезитового вулкана (рис. 6). На юге массив ограничен кольцевым разломом, фиксируемым дацитовыми куполами и крутыми стенками кальдеры обрушения. В северном направлении эта структура полого понижается и переходит в депрессию Начикинского озера. Главными элементами комплекса являются экстрезивный купол с коротким потоком и поле измененных витрокластических пород, окружающих данный купол.

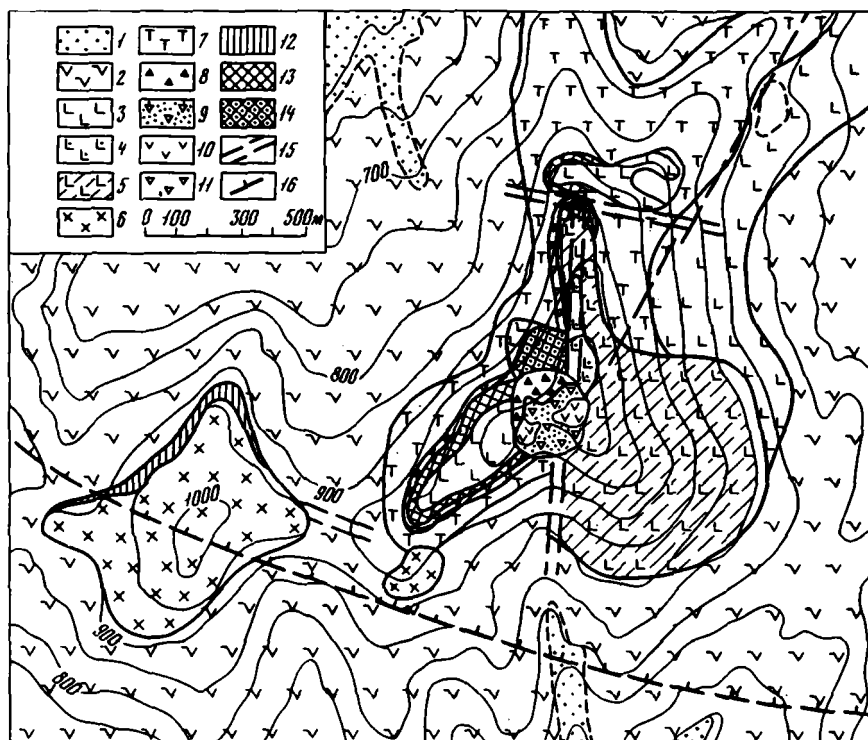


Рис. 6. Схематическая геологическая карта Ягоднинского месторождения перлита и цеолитовых пород (составили В.В. Наседкин и В.Б. Плотников)

1 - современные отложения; 2 - андезито-базальт; 3 - липарит; 4 - сферолитовый липарит; 5 - тонкополосчатый липарит; 6 - дацит; 7 - цеолитовый туф с клиноптилолитом и морденитом; 8 - цеолитизированный брекчиевый перлит; 9 - отложения кратерной зоны; 10 - базальт; 11 - вулканическая брекчия; 12 - стекловатый дацит; 13 - слабоцеолитизированный перлит; 14 - сферолитовый перлит; 15 - разлом; 16 - плоскости флюидальности

Экструзивный купол образует изометричную в плане высоту с крутыми склонами, которая возвышается на 400 м над седловиной водораздела. Крутизна склонов купола достигает $40-45^\circ$. Купол состоит из тонкоплитчатого липарита. На южном и юго-восточном склонах купола встречаются выходы стекловатых пород, образующих мало мощные дайки, ориентированные к центру данного экструзива. На западе купол ограничен разломом. В центральной его части расположен кратер диаметром до 250 м, от которого ответвляются потоки. Протяженность наиболее крупного юго-западного потока примерно 500 м. Поток имеет зональное строение. Его верхняя зона сложена тонкоплитчатым липаритом, нижняя - стеклом. Экструзивный купол залегает среди измененного витрокластического туфа. В основании купола туф крупнообломочный. В северном направлении размер обломков уменьшается. На расстоянии 1,5-2,5 км туф становится тонкообломочным. Потоки, ответвляющиеся от центра, залегают на туфе. Тонкообломочные туфы представлены клиноптилолитовой разновидностью. По мере приближения к центру в туфе появляется морденит, замещающий крупные обломки стекла, которые обычно погружены в тонкообломочную массу. Для агрегатов морденита характерен белый цвет с отчетливым розовым оттенком. Содержание цеолитов (морденит + клиноптилолит) достигает 85-90%. Вблизи купола мощность цеолитизированных пород составляет 200-300 м, на расстоянии 1,5 км от центра - 100 м. Туф распространен главным образом к северу от центра. Он занимает площадь в 2,5-3 км³. Цеолитизации также подвергаются перлиты, залегающие непосредственно выше туфа.

К стратифицированным телам мы относим пласты, линзы, слои различной мощности и протяженности, горизонтально залегающие зоны. Подобные образования могут встречаться как в кальдерах, так и в грабен-синклиналях.

По-видимому, пластообразные тела морденит-клиноптилолитовых пород, выявленные во многих районах (Кырджали, Болгария; Солотвинская впадина Закарпатье), можно связывать со структурами типа грабен-синклиналей. Морфология пластовых тел в большинстве случаев определяется параметрами тел витрокластического туфа. Наиболее однородные по минеральному составу тела образуются за счет цеолитизации тонкообломочных пепловых разновидностей витрокластического туфа. В районе Кырджали мощность цеолитового туфа варьирует от 5 до 10 м. Протяженность горизонта достигает 1–3 км.

Предположение о связи цеолитовых пород Солотвинской впадины с гидротермальной деятельностью подтверждается работами ряда исследователей, в частности В.В. Байракова [1978]. По его данным, туфы состоят из клиноптилолита и морденита. Во всех случаях цеолиты образуются по частицам вулканического стекла. Степень цеолитизации пород возрастает в зависимости от близости к тектоническим зонам. Эта зависимость наиболее четко проявляется на примере анальцима. Цеолитовые породы с высоким содержанием анальцима локализуются вблизи разлома. По мере удаления от него количество анальцима постепенно уменьшается.

Метасоматические зоны Больше-Банного и Паратунского месторождений на Камчатке детально изучены [Трухин, Петрова, 1976]. Для Паратунского месторождения установлено наличие следующей вертикальной зональности: в верхней части разреза преобладают породы, состоящие из альбита и цеолитов, ниже расположена альбит-эпидот-цеолитовая зона и еще ниже – эпидот-альбитовая. Из цеолитов наиболее часто встречаются ломонтит, гейландит, томсонит, сколецит. Клиноптилолит и морденит относительно редки.

ПЕТРОГРАФИЯ ЦЕОЛИТОВЫХ ПОРОД

Значительные по масштабам скопления клиноптилолита и морденита образуются по вулканическому стеклу. По-видимому, это связано с тем, что морденит и клиноптилолит относятся к высококремнеземистым цеолитам, содержащим до 66–68% SiO_2 . Цеолитизации подвергаются витрокластические туфы и массивные стекла.

Цеолитизированный витрокластический туф. Выделяются две основные разновидности туфа: равномерный тонкообломочный туф и туф, состоящий из обломков различного размера. Цеолитовые туфы, образующиеся при гидротермальном изменении вулканического стекла, обычно имеют светло-зеленую окраску. Для тонкообломочных разновидностей характерно присутствие монтмориллонита, который обычно окаймляет обломки. С минералами группы монтмориллонита ассоциирует низкотемпературный кристобалит. Центральная часть обломков замещается клиноптилолитом. Равноразмерные туфы имеют более сложный минеральный состав. Тонкообломочная масса состоит из клиноптилолита и монтмориллонита. Цемент, как правило, имеет зеленую окраску. На светло-зеленом фоне выделяются крупные обломки (до 10–50 мм в поперечнике) характерной кремовой окраски, иногда с отчетливым розовым оттенком. Крупные обломки состоят из морденита.

Массивное цеолитизированное стекло. Для массивных стекол характерны два наиболее часто встречающихся парагенезиса. В одном из них он представлен клиноптилолитом и минералами группы монтмориллонита, в другом – клиноптилолитом, монтмориллонитом и морденитом.

В первом случае изменение стекла начинается с образования монтмориллонита. Минералы этой группы выполняют трещины и замещают стекло, прилегающее к трещинам. Следующий этап – разложение стекла и образование высоковязкой системы, из которой кристаллизуются цеолиты, в частности

Компоненты	1	2	3
SiO ₂	72,20	71,12	68,24
TiO ₂	0,06	0,06	0,04
Al ₂ O ₃	14,07	13,74	13,76
Fe ₂ O ₃	0,84	0,87	0,27
FeO	0,21	0,35	0,21
CaO	0,99	2,48	4,03
MnO	Следы	Следы	0,64
Na ₂ O	3,68	2,35	1,12
K ₂ O	3,16	3,07	2,21
H ₂ O ⁻	1,09	2,72	3,06
H ₂ O ⁺	5,68	6,08	9,25
SO ₃	0,07	0,08	Следы
Li ₂ O	0,0025	0,0032	0,0012
Rb ₂ O	0,025	0,011	0,003
Cs ₂ O	0,0027	0,0025	0,0006
F ₂	0,16	Не опр.	Не опр.
Сумма	101,0482	100,2167	102,8348
Be, г/т	5	10	1
Mn	500	500	800
Sn	Нет	Нет	Нет
Nb	20	10	10
Ga	30	20	10
Zr	200	200	200
Sr	200	200	800
Σ R ₃	330	250	230

Примечание. 1 - неизмененный перлит, р. Хета, Магаданская область; 2 - слабоцеолитизированный перлит, там же; 3 - полностью цеолитизированный перлит, обр. С-3а, там же.

клиноптилолит. О весьма высокой вязкости среды, из которой происходит минералообразование, свидетельствует сохранение в цеолитовой породе перлитовых трещин и других реликтов его первичного строения. Все эти признаки позволяют предположить, что во время цеолитизации каркас стекла полностью не распадался, а лишь имела место перегруппировка его отдельных структурных элементов в виде тетраэдров Al, SiO₄. Соотношение между клиноптилолитом и монтмориллонитом может варьировать. Однако в большинстве известных нам случаев цеолит резко преобладает над глинистыми минералами. Содержание последних не превышает 5-7%. Значительно реже встречаются разновидности,

в которых соотношение между монтмориллонитом и клиноптилолитом составляет 1:2 или 1:1. В последнем случае ассоциация становится трехфазной в результате образования кристобалита (рис. 7)¹.

Монтмориллонит обычно присутствует в виде хорошо образованных тонко-пластинчатых кристаллов, которые группируются в сферолиты или аксиалитовые агрегаты.

Клиноптилолит в большинстве случаев встречается в виде ватоподобных или бесформенных агрегатов (см. рис. 7, 4). В скрепленных николях под микроскопом отчетливо заметно радиально-лучистое строение этих агрегатов. Относительно редко встречаются пластинчатые кристаллы клиноптилолита (см. рис. 7, 3).

Гидротермальные клиноптилолиты, как правило, относятся к кальциевым разновидностям. Об этом свидетельствует резкое увеличение содержания CaO в цеолитизированной породе (таблица).

Параллельно уменьшается содержание SiO₂ (на 4%), а также количество K, Na и в первую очередь Na₂O. Содержание воды в полностью цеолитизированном перлите возрастает примерно в 2 раза (от 6,77 до 12,31%). Количество малых элементов остается примерно постоянным. Исключения составляют Mn и Sr. Содержание Mn возрастает в 1,5, а Sr в 4 раза.

Во втором случае, кроме клиноптилолита и монтмориллонита, встречается морденит. Минералообразование, вероятно, можно разбить на два этапа. На более раннем образуются монтмориллонит и клиноптилолит. Механизм минералообразования такой же, как и в предыдущем случае. Морденит, как правило, образуется на заключительной стадии процесса. Агрегат морденита выполняет центральные зоны перлитовой "луковицы". Морденит может развиваться и по более поздним трещинам (Холинское месторождение перлита, Восточное Забайкалье). При геологическом картировании Ягоднинского месторождения перлита было замечено, что количество морденита в витрокластическом туфе возрастает вблизи разломов или экстррузивных куполов.

Почти во всех известных нам случаях морденит является более поздним по сравнению с клиноптилолитом. Его образование можно объяснить повышением температуры гидротермальных растворов (экспериментальные данные) или изменением химизма среды минералообразования. Это объяснение наиболее вероятно и тогда, когда морденит выполняет ядра перлитовой структуры. Для образования морденита, по-видимому, необходима более щелочная среда, нежели для клиноптилолита.

Монтмориллонит образуется на первой стадии изменения стекла при условии его высокой трещиноватости. Для формирования глинистых минералов необходима свободная циркуляция гидротермальных растворов. В противоположность этому цеолитизация в большей степени напоминает автоклавный процесс.

В.П. Петров [1976] высказал предположение, что стекло наиболее легко по сравнению с другими минеральными фазами подвергается цеолитизации вследствие своей термодинамической неустойчивости. Экспериментальные данные и полевые наблюдения показывают, что клиноптилолит и морденит образуются в широком интервале температур (примерно до 300–350°C), который включает поля устойчивости многих цеолитов. Поэтому образование по кислому стеклу высококремнеземистых цеолитов легче объяснить близостью химических составов исходных пород и вновь образующихся минералов.

ВОЗРАСТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Значительные скопления клиноптилолита и морденита встречаются в кислых вулканических комплексах начиная с позднего мезозоя. Наиболее широко они распространены среди третичных вулкаников.

Цеолитизация стекол в вулканических областях может иметь авто- и алло-метаморфическое происхождение. Автометаморфические цеолитовые породы

¹ Рис. 7 см. в конце книги.

образуются под влиянием гидротерм, связанных с остывающим очагом и расположенным непосредственно под вулканическим аппаратом. Этот тип цеолитизации, по-видимому, имеет узко локальное развитие. Масштабы цеолитовых проявлений относительно невелики.

Систематические определения абсолютного возраста различных пород эффузивных комплексов показали, что цеолитизированные стекла, как правило, на 10–20 млн. лет моложе липаритов, участвующих в образовании единого массива или даже одного геологического тела: потока, экструзивного купола.

Так, на Камчатке устанавливается тождество возраста между цеолитизированными стеклами и нижнечетвертичными базальтами. В пределах Охотско-Чукотского вулканогенного пояса – между цеолитизированным стеклом и нижнепалеогеновыми трахибазальтами. Эти данные свидетельствуют о том, что широкое проявление цеолитизации в более ранних кислых эффузивах в большинстве случаев связано с проявлением более позднего базальтового или андезитобазальтового вулканизма. Причем разрыв во времени между образованием стекла и его цеолитизацией может быть весьма значительным.

Литература

- Байраков В.В. Особенности цеолитовой минерализации миоценовых туфов Солотвинской впадины. – В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. М., 1978.
- Белый В.Ф. Формации и тектоника Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. М.: Наука, 1978.
- Власов Г.М., Ярмолюк В.А., Жигалов Ю.В. Некоторые основные вопросы тектоники Камчатки. – Сов. геол., 1963, № 6.
- Волянюк Н.Я. Вулканические стекла Мухор-Талы и связанные с ними шаровые образования. – М.: Наука, 1972.
- Коссовская А.Г. Геологические проблемы изучения цеолитов. – В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. М., 1978.
- Михайлов А.С. Типы цеолитов стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений. – В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. М., 1978.
- Набоко С.И. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород. – В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
- Набоко С.И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Наука, 1963.
- Набоко С.И. Закономерности цеолитообразования в областях разгрузки гидротермальных систем мира. – В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. М., 1978.
- Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис, и изменения. – Труды ИГЕМ, 1963, вып. 98.
- Огородов Н.В., Копелян Н.Н., Важиевская А.А., Огородова А.С. Вулканы и четвертичный вулканизм Срединного хребта Камчатки. – М.: Наука, 1972.
- Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. – В кн.: Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. М.: Наука, 1967.
- Схиртладзе Н.И. Геология и условия образования осадочных цеолитов Грузии. – В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. М., 1978.
- Трухин Ю.П., Петрова В.В. Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976.
- Фаворская М.А. Связь магматизма и эндогенной минералогии с блоковой тектоникой. М.: Недра, 1969.
- Steiner A. Hydrothermal alteration of Wairakei. – N.Z. Econ. Geol., 1963, vol. 48, N 1.

А.Д. ИСМАИЛ-ЗАДЕ, С.Т. АМИРОВ, М.Н. МАМЕДОВ

ЦЕОЛИТЫ МЕЗОЗОЙСКО-КАЙНОЗОЙСКОГО ВУЛКАНИЗМА
МАЛОГО КАВКАЗА

В пределах Малого Кавказа мезозойско-кайнозойский вулканизм [Абдуллаев, 1963] характеризуется образованием ряда дифференцированных формаций: андезито-базальт-лапаритовой в Сомхито-Агдамской зоне, андезито-дацитовой и андезитовой – в Араксинской и трахибазальтовой – в Аджаро-Триалетии и Талыше, отличающихся широким развитием цеолитов различного генезиса. Связанные в основном с низкотемпературными гидротермальными процессами вулканизма, происходившими преимущественно в подводной среде, а также с процессами диагенеза их продуктов – вулканогенных и осадочно-туфогенных толщ, они в указанных регионах нередко образуют месторождения промышленного значения. К таким районам на территории Азербайджана относятся Талышская, Араксинская и Сомхито-Агдамская зоны, в Армении – Иджеванский прогиб, в Грузии – Ахалцихское нагорье.

Авторами статьи обобщен фактический и литературный материал по цеолитам мезозойско-кайнозойского вулканизма.

В Тылышской зоне на юго-востоке Малого Кавказа цеолитоносность связана с эоценовой щелочной базальтоидной формацией, представленной чередующимися вулканогенными и осадочно-туфогенными сериями. Здесь наиболее развиты цеолиты диагенетического типа и менее – гидротермального и постмагматического генезиса [Азизбеков и др., 1970; Азизбеков, Мамедов, 1974; Амиров и др., 1976б].

Наиболее полно цеолитизация представлена в раннеэоценовой серии лейцит-санидиновых туфов трахиандезитового состава (Астаринское поднятие – Ляжинское поле), в которых отмечается преимущественное развитие анальцита и в меньшей степени – гейландита и ломонтита. Эти туфы, состоящие из кристаллокластов санидина, плагиоклаза, эгирин-авгита и вулканического стекла, характеризуются недосыщенностью кремнеземом и повышенным содержанием щелочей. В пелловых разностях анальцитом развивается сплошь по всей массе, а в более крупнозернистых – в промежутках между обломками пород и минералов.

Цеолитизация развита также в вышележащих осадочно-туфогенных толщах среднего и позднего эоцена Космальянского (Дивагачское поле) и Лерикского (Неслинское поле) прогибов. В первой из них цеолиты являются составной частью пелитовых туффитов, алевротуффитов, средне-крупнозернистых туфопесчаников и представлены анальцитом-десмин-гейландитовой ассоциацией, составляющей до 40–50% породы. Во второй осадочно-туфогенной толще, представленной в нижней части туфопесчаниками, в средней – переслаиванием туфопесчаников, алевролитов и мергелей, в верхней – преимущественно мелкозернистыми туфопесчаниками и алевролитами, цеолитизация, приуроченная к низам толщи, выражена в основном анальцитом-гейландит-ломонтитом, а в средней и верхней ее частях отмечается лишь кальцитизация. Ломонтитовая составляющая цеолитизации оказывается самой значительной по отношению к анальцитовой и гейландитовой. Туфогенно-осадочная толща позднего эоцена Буроварского поднятия Талыша характеризуется наличием отдельных прослоев, обогащенных преимущественно ломонтит-леонгардитом при незначительном развитии анальцита и натролита.

Следует отметить, что в нижележащей туфогенно-осадочной формации дания-палеоэоцена Талыша отмечаются зеленовато-серые плитчатые тонкозернистые туфы (мощностью до 300 м), характеризующиеся значительным содержанием морденита. Эта формация залегает на карбонатной формации позднего мела с базальными конгломератами в основании и несогласно перекрывается вулканогенной щелочно-базальтоидной формацией эоцена.

В прогибах Талыша гидротермальные цеолиты приурочены к системам трещин северо-восточного и северо-западного направления, образуя густую прожилковую сеть в лавах и пирокластах эоценового возраста. Повсеместное развитие имеют также цеолиты, выполняющие миндалины, гнезда, жеоды в эффузивах и субвулканических образованиях. Они представлены анальцим-натролит-гейландит-томсонит-шабазитовой ассоциацией.

В позднемагматических цеолитах анальцим заполняет интерстиции между ранее выделившимися минералами в габбро-гешенитах вулканических куполов и экструзивов.

В пределах Араксинской зоны цеолиты отмечаются в трех генетических типах - диагенетическом, гидротермальном и позднемагматическом [Азизбеков, 1961; Амиров и др., 1976а,б]. Диагенетические цеолиты связаны с вулканогенно-осадочной толщей среднего эоцена Ордубадского синклинория. Цеолитовые туфы юго-восточной части синклинория слагают полого залегающие пласты, разделенные пачками алевролитов и глин при максимальной мощности 30 м с постепенным уменьшением на запад до первых метров. Туфы полосчатые, тонко-, и среднезернистые, переходящие вверх по разрезу в крупнозернистые и гравелитовые. Цеолиты в этих туфах представлены в основном морденитом. На северо-западе цеолитоносные породы среднего эоцена мощностью 20 м обнажаются в бассейне р. Кюкйчай где голубовато-синие трассовидные туфы чередуются с белыми окварцованными разностями. В составе этих трассовых туфов отмечается клиноптилолит.

Гидротермальные цеолиты распространены сравнительно меньше, выполняя миндалины, жеоды, гнезда в лавах и пирокластах нижнего эоцена, а также отмечаются по трещинам отдельностей в нижнеплиоценовых экструзивах Норашен, Алинджа, Казанчи. Они представлены анальцимом, мезолитом, томсонитом, гейландитом, стильбитом и ломонитом. Позднемагматические цеолиты отмечены в пределах Аразинского пластового интрузива, где белый молочный анальцим выполняет крупные интерстиции между плагиоклазами в диоритовых гешенитах.

В Сомхито-Агдамской зоне цеолитовые месторождения и проявления сосредоточены в пределах Казахского, Агджакендского, Мартунинского и Мардакертского прогибов, где они приурочены к трассовидным туфам андезито-базальто-липаритовой формации верхнего мела.

В Казахском прогибе цеолиты, связанные с позднемеловым вулканогенным комплексом, образуют месторождение (Айдагское) и ряд проявлений (Татлинское, Юхары-Оксюэлинское, Алибайрамлы-Каймаклинское). Цеолиты представлены клиноптилолитом, в меньшей степени - морденитом и анальцимом.

В Айдагском месторождении [Ализаде, 1962] цеолитизированные туфы (трассы с содержанием цеолита от 30 до 80%) мощностью до 100 м находятся в переслаивании с известняками, мергелями и агломератовыми туфами. В районе сел. Кимерли проявления цеолита (морденит) приурочены к слоисторитмичным целитовым и алевритовым туфам, переслаивающимся с грубозернистыми туфопесчаниками.

В Казахском прогибе [Абдуллаев, 1959; Аскеров, 1966] отмечаются также и гидротермальные разности, представленные натриевыми, кальциевыми и натриево-кальциевыми типами. С андезито-базальтово-липаритовой формацией позднего мела связаны натриевые (натролит, анальцим), кальциевые (сколецит, гейландит) и натриево-кальциевые (томсонит), а с трахиандезит-базальтовой формацией палеогена - натриевые (натролит, анальцим) и натрий-кальциевые (томсонит) цеолиты.

В пределах Агджакендского прогиба с андезито-базальтовой формацией сантона ассоциируют гидротермальные цеолиты, заполняющие гнезда, миндалины и прожилки. Представлены они анальцимом, натролитом, мезолитом, томсонитом, гейландитом, морденитом, шабазитом, сколецитом, стильбитом и стеллеритом.

В Мартунинском прогибе [Ахундов, 1969] гидротермальные цеолиты приурочены к трахибазальтовой формации сантона. Они представлены анальцимом,

Таблица

Химический состав, кристаллохимические формулы и оптические свойства цеолитов из мезозойско-кайнозойских вулканитов Малого Кавказа

Компоненты	Анальцим										Стильбит						
	Т				Н	М	А		Г	Ар	Т			А		Г	Ар
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	55,76	54,90	54,0	53,47	54,36	54,23	54,26	54,19	54,66	54,40	56,40	55,15	55,20	56,18	55,12	57,74	55,30
Al ₂ O ₃	23,45	22,86	23,08	23,00	24,06	24,16	24,60	24,46	23,69	24,40	17,76	17,07	16,40	16,40	17,07	15,93	17,30
Fe ₂ O ₃ +FeO	-	-			0,08	0,06	0,04	-	-	-	-	0,21	-	-	0,12	-	0,10
MgO	-	-	0,10	0,20	0,23	-	-	-	-	0,36	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0,10	0,70	1,08	1,0	1,09	0,63	0,48	-	0,33	0,15	8,14	8,06	8,18	7,64	8,06	7,81	8,43
Na ₂ O	12,38	13,44	12,82	11,85	10,62	12,74	12,0	13,10	11,43	12,50	0,96	1,54	1,25	1,13	1,78	0,56	1,50
K ₂ O	0,22	0,10	0,53	0,88	0,01	0,34	0,02	-	1,14	0,20	0,52	0,43	0,39	-	0,02	0,94	0,12
H ₂ O ⁺	7,77	8,10	8,22	9,38	9,31	7,94	8,32	8,20	8,09	8,08	15,46	16,08	18,17	18,65	17,65	15,59	13,90
H ₂ O	0,38	-	-	-	-	0,20	-	0,40	0,44	-	0,36	0,10	-	-	-	1,32	3,28
Сумма	100,06	100,10	99,83	99,78	99,76	100,30	99,72	100,35	99,78	100,09	99,60	99,64	99,59	100,0	99,82	99,89	100,47
Пересчет на	6(O ₂)										18(O ₂)						
Si	2,02	2,01	1,99	1,99	2,00	1,98	1,98	1,98	2,01	1,98	6,58	6,58	6,64	6,71	6,57	6,79	6,55
Al	1,00	0,99	1,00	1,01	1,04	1,04	1,06	1,05	1,02	1,05	2,44	2,40	2,33	2,31	2,40	2,21	2,42
Fe ⁺³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	0,01	-	0,01
Mg	-	-	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	0,03	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	-	0,01	0,01	1,02	1,03	1,05	0,98	1,03	0,98	1,07
Na	0,87	0,95	0,92	0,86	0,76	0,90	0,85	0,93	0,81	0,88	0,22	0,35	0,29	0,26	0,41	0,12	0,34
K	0,01	0,01	0,02	0,04	-	0,02	-	-	0,05	0,01	0,08	0,06	0,06	-	-	0,13	0,02
H ₂ O	0,99	0,99	1,01	1,17	1,14	0,99	1,01	1,05	1,05	0,98	6,16	6,83	7,29	7,43	7,02	6,63	7,00
Ng(N)	1,48	-	1,49	1,48	-	-	1,48	1,48	1,48	1,48	1,5	1,5	-	-	-	1,499	1,501
Np	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,494	1,496	-	-	-	1,494	1,489
2V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	46	44	-	-	-	-	36-38

Примечание. 1-64 - номера анализов. Цеолитопроявления: Т - Тальшское, Н - Нахичеванское, Ка - Казахское, М - Мартуинское, А - Агджакендское, К - Кельбаджарское, Г - в Грузии, Ар - в Армении, Тр - в Туркмении, Д - Дашкесанское

Таблица (продолжение)

Компоненты	Натролит						Мезолит								
	Т	М	А		Г	Ар	Т				Н		А	Г	Ар
	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO ₂	46,90	46,26	48,18	46,76	48,22	43,90	44,91	44,77	43,90	46,00	44,86	43,22	43,10	45,93	45,68
Al ₂ O ₃	26,63	27,79	24,90	27,45	27,82	27,80	25,65	26,61	27,82	25,65	27,00	27,45	28,45	25,83	26,50
Fe ₂ O ₃ +FeO	-	-	0,68	0,11	0,08	-	-	0,19	-	-	0,07	0,16	0,08	0,13	0,10
MgO	-	-	0,34	-	0,22	-	0,07	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0,30	0,90	0,60	1,30	-	1,04	9,56	11,27	12,27	9,73	10,79	11,15	10,79	9,88	10,23
Na ₂ O	14,10	14,99	15,12	14,0	12,66	14,86	5,40	3,89	3,33	5,10	4,80	4,76	4,88	5,18	4,46
K ₂ O	0,46	0,42	-	0,05	-	0,07	0,52	0,02	0,23	0,23	0,02	0,06	0,02	-	0,92
H ₂ O ⁺	11,34	9,21	9,19	10,14	10,61	11,36	13,06	13,01	13,08	12,94	12,78	13,04	13,06	12,96	11,70
H ₂ O	-	-	1,21	-	0,55	1,04	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,73	99,56	100,22	99,81	100,16	100,07	99,41	99,76	100,63	99,65	100,32	99,84	100,38	99,91	99,59
Пересчет на	10(O ₂)						30(O ₂)								
Si	3,02	2,97	3,07	2,98	3,05	2,88	8,91	8,80	8,58	9,03	8,76	8,55	8,46	8,99	8,89
Al	2,02	2,10	1,87	2,06	2,07	2,15	6,00	6,16	6,41	5,93	6,21	6,40	6,59	5,96	6,08
Fe ⁺³	-	-	0,03	-	-	-	-	0,03	-	-	-	0,02	-	0,02	0,01
Mg	-	-	0,03	-	0,02	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	0,02	0,06	0,04	0,09	-	0,07	2,03	2,37	2,57	2,04	2,26	2,36	2,27	2,07	2,14
Na	1,76	1,64	1,87	1,73	1,55	1,89	2,08	1,48	1,26	1,94	1,82	1,82	1,84	1,97	1,68
K	0,04	0,03	-	-	-	-	0,13	-	0,06	0,06	-	-	-	-	0,22
H ₂ O	2,44	1,97	2,21	2,15	2,35	2,56	8,81	8,52	8,52	8,47	8,32	8,60	8,55	8,46	7,66
Ng(N)	1,483		1,485	-	1,486	1,490	1,506	-	1,507	-	-	1,508	1,506	1,508	-
Np	1,479		1,479	-	1,475	1,479	1,504	-	1,504	-	-	1,504	1,500	1,502	-
2V	-		-	-	-	+60-62	-	74	-	73	-	+62	-	-	+76,0

Таблица (продолжение)

Компоненты	Сколецит						Томсонит								
	Т	А		Ка	Г	Ар	Т		Н		М	А		Г*	Ар
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
SiO ₂	44,00	45,70	43,96	43,24	46,32	45,84	39,50	40,0	38,02	38,56	39,40	37,75	39,48	39,42	43,40
Al ₂ O ₃	25,60	25,90	27,06	28,34	26,14	26,70	29,42	29,70	30,31	31,20	30,76	32,08	30,70	29,75	28,94
Fe ₂ O ₃ +FeO	-	-	0,16	0,21	-	-	0,43	-	0,48	0,05	-	0,32	0,37	0,05	0,06
MgO	0,08	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-	-	0,64	-	0,33	0,99
CaO	14,90	14,56	13,32	13,65	13,06	14,0	16,41	12,21	13,52	12,70	12,29	11,24	12,00	12,63	11,0
Na ₂ O	0,65	0,22	1,60	1,65	0,98	0,68	2,28	4,72	4,48	4,60	4,55	4,85	4,84	4,91	2,15
K ₂ O	0,04	0,04	0,02	0,04	0,53	-	-	0,33	0,02	0,08	0,30	-	0,01	-	0,04
H ₂ O ⁺	13,84	12,70	13,84	12,63	13,14	12,96	11,64	12,76	13,43	12,91	12,66	12,40	12,82	12,34	12,48
H ₂ O	0,26	1,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,71	-	0,50	0,44
Сумма	99,37	100,16	99,96	99,76	100,17	100,18	100,05	99,72	100,26	100,00	99,96	99,99	100,22	99,93	99,50
Пересчет на	10(O ₂)						20(O ₂)								
Si	2,94	2,99	2,90	2,83	3,00	2,97	5,20	5,32	5,10	5,13	5,22	5,02	5,22	5,25	5,66
Al	2,01	2,00	2,10	2,18	2,00	2,03	4,57	4,66	4,80	4,89	4,80	5,03	4,79	4,67	4,45
Fe ⁺³	-	-	0,01	0,01	-	-	0,04	-	0,05	-	-	0,03	0,04	-	-
Mg	0,01	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	0,13	-	0,06	0,19
Ca	1,06	1,02	0,94	0,96	0,90	0,94	2,32	1,74	1,94	1,81	1,75	1,60	1,70	1,80	1,54
Na	0,08	0,02	0,10	0,20	0,12	0,08	0,58	1,22	1,17	1,19	1,17	1,25	1,24	1,27	0,54
K	-	-	-	-	0,04	-	-	0,03	-	-	0,05	-	-	-	-
H ₂ O	3,13	2,99	3,04	2,75	2,84	2,80	5,11	5,66	6,0	5,73	5,62	5,82	5,65	5,70	5,62
Ng(N)	1,508	-	1,506	-	1,518	1,519	1,526	1,528	-	-	-	-	-	1,531	-
Np	1,502	-	1,503	-	1,514	1,510	1,518	1,519	-	-	-	-	-	1,523	-
2V	38	-	-	-	-	-38,0	-86	-	-	-	-	-	-	+54	58

Таблица (окончание)

Компоненты	Гейландит							Клиноптилолит					Ломонтит-леонгардит				
	Т		Н	А	К	Г*	Ар*	Т	Ка*	Г*	Ар*	Тр*	Т		Д	Г*	Ар
	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
SiO ₂	57,66	58,13	58,14	57,05	56,99	58,10	56,0	62,34	65,90	62,36	65,45	67,0	50,10	51,60	50,60	53,61	50,48
Al ₂ O ₃	17,60	16,40	16,65	16,76	16,28	16,08	17,0	13,44	12,20	13,14	12,92	11,72	21,12	20,72	22,55	20,59	21,55
Fe ₂ O ₃ +FeO	-	-	0,04	-	0,91	0,04	-	-	1,19	1,63	0,84	1,71	-	-	0,10	0,07	-
MgO	-	-	0,21	-	0,40	0,52	-	-	0,57	0,92	0,90	0,88	-	-	-	0,44	-
CaO	7,40	7,50	7,66	7,84	8,74	6,07	8,40	5,0	4,05	2,72	4,13	3,35	12,50	13,00	12,84	11,24	9,11
Na ₂ O	1,10	0,34	2,34	2,86	0,38	2,51	1,20	1,10	2,55	3,99	0,84	3,10	1,0	0,46	0,07	0,54	1,12
K ₂ O	0,51	0,10	0,15	-	1,59	0,80	0,20	0,44	1,18	1,20	1,96	1,25	0,17	0,14	0,06	-	3,80
H ₂ O ⁺	16,60	16,35	14,63	14,39	14,65	11,06	14,68	16,42	6,20	8,32	7,22	5,58	15,16	12,30	13,61	11,55	14,70
H ₂ O	-	0,72	-	1,08	-	4,55	1,92	1,10	5,25	5,33	5,30	4,80	-	0,63	-	1,89	-
Сумма	100,87	99,54	99,82	99,98	99,94	99,53	99,40	99,84	98,09	99,61	99,56	99,39	100,05	99,85	99,83	99,93	100,76
Пересчет на	18(O ₂)												12(O ₂)				
Si	6,66	6,81	6,68	6,63	6,61	6,76	6,62	7,23	7,33	7,07	7,25	7,35	3,95	4,01	3,92	4,10	3,98
Al	2,40	2,26	2,26	2,30	2,22	2,20	2,37	1,84	1,60	1,76	1,69	1,51	1,97	1,90	2,06	1,86	2,00
Fe ⁺³	-	-	-	-	0,08	-	-	-	0,01	0,14	0,07	0,06	-	-	-	-	-
Mg	-	-	0,03	-	0,07	0,06	-	-	0,09	0,16	0,15	0,14	-	-	-	0,05	-
Ca	0,92	0,94	0,94	0,98	1,09	0,76	1,06	0,62	0,48	0,33	0,49	0,39	1,06	1,08	1,06	0,92	0,77
Na	0,25	0,08	0,52	0,64	0,09	0,57	0,27	0,25	0,55	0,87	0,18	0,66	0,15	0,07	0,01	0,08	0,17
K	0,07	0,02	0,02		0,24	0,12	0,03	0,06	0,16	0,17	0,28	0,17	0,02	0,01	-	-	0,38
H ₂ O	6,40	6,67	5,61	5,99	5,67	6,06	6,54	6,78	4,24	5,16	4,62	3,79	3,99	3,53	3,51	3,50	3,86
Ng(N)	1,496	1,502	-	-		1,505	1,496	-	-	-	-	-	1,516	1,518	-	-	1,523
Np	1,523	1,599	-	-		1,497	1,486	-	-	-	-	-	1,506	1,510	-	-	1,516
2V	+30	+32	-			-	+34	-	-	-	-	-				-	-

натролитом, томсонитом, сколецитом, шабазитом, стильбитом, гейландитом, морденитом, выполняющими миндалины, жеоды и прожилки.

В Мардакертском прогибе [Амиров, 1976б] цеолитовая минерализация приурочена к позднемеловым карбонатно-туфовым отложениям. Из цеолитов здесь встречаются клиноптилолит и морденит.

В Армении [Мнацаканян, 1965; Авакян, 1973] цеолитовая минерализация приурочена к базальт-липаритовой формации коньяка-сантона Иджеванского прогиба, где цеолиты гидротермального генезиса развиты в виде прожилков. Они представлены анальцитом-натролит-томсонитовой, томсонит-сколецитовой, томсонит-шабазитовой, сколецит-стильбит-леонгардитовой, гейландит-морденитовый ассоциациями. Кроме того, встречаются верхнемеловые трассовые туфы с высоким содержанием клиноптилолита.

В Грузии [Гвахария, 1951; Петров, 1967; Батияшвили, 1972] цеолитовая минерализация приурочена к вулканогенной серии позднего мела и палеогена (Грузинская глыба и Аджаро-Триалетия). Лавы и вулканокласты позднего мела содержат анальцит, натролит, мезолит, сколецит, гейландит, томсонит и ломонтит. С эоценовым вулканизмом связан ряд месторождений и проявлений гидротермального генезиса.

Из приведенной краткой характеристики видно, что цеолитовые ассоциации группируются в следующие генетические типы: диагенетический (эпигенетический), гидротермальный и позднемагматический. Диагенетический тип цеолитообразования, связанный с процессами взаимодействия поровых растворов с алюмосиликатным и силикатным материалом различных по составу вулканогенных пород, является наиболее широко развитым, образующим месторождения промышленного значения. К ним относятся месторождения и проявления туфов, состоящих преимущественно из клиноптилолита и морденита и, реже, из анальцита, гейландита, стильбита.

При общности процессов цеолитообразования в рассматриваемых зонах наблюдаются существенные различия, связанные со специфичностью условий их проявления и состава. Данные по химическому составу цеолитов приведены в таблице. Как из нее видно, клиноптилолит в трассовых туфах Казахского прогиба (анализ 56)¹ и Армении (анализ 58) имеет близкий состав ($\text{SiO}_2 = 65,9-65,5\%$, при сумме окислов щелочей Na и K = 2,8-3,7), что связано с принадлежностью его к одному генетическому типу вулканизов, формирующихся в сходных геологических условиях, а именно к трассовым туфам андезито-базальт-липаритовой формации верхнего мела. Сравнительно меньшим содержанием SiO_2 (62,36%) и большим значением суммы окислов щелочей Na и K (5,19%) характеризуется клиноптилолит Грузии (Дзегви, анализ 57) и Туркмении (Бадхыз, анализ 59), что связано с палеогеновым щелочным вулканизмом.

В трассовых туфах позднего мела наряду с клиноптилолитом отмечается и морденит, установленный рентгенометрическим методом в Мардакертском прогибе. По данным Л.Я. Насирова, в Казахском и Ордубадском прогибах содержание его в туфах составляет до 70%. Морденит отмечается также в аквагенных туфах дания-палеогена Талыша (до 65-70%).

Анальцит в пределах Азербайджана отмечается преимущественно в разномзернистых эоценовых туфах и туфитах туфогенных и осадочно-туфогенных толщ Талыша. Причем если в нижних частях формации наблюдается преимущественное развитие анальцита (анализы 1, 2), то в верхних он находится в ассоциации с гейландит-десмином при незначительном присутствии ломонтит-леонгардита.

Гейландит в этих толщах отмечается в маломощных линзах туфов и, как видно из данных химического анализа (анализ 55), весьма близок к клиноптилолиту, характеризуясь высоким содержанием SiO_2 (62,34%), низким Al_2O_3 (13,44%) и CaO (5,0%) и повышенным количеством цеолитовой воды (16,42%).

¹ Здесь и далее в статье везде ссылки на анализы, приведенные в таблице.

Стильбит, являющийся относительно гейландита более низкотемпературным, находится с ним в постоянном парагенезе. Кроме них, присутствует ломонтит-леонгардит, образующий в верхних горизонтах осадочно-туфогенной толщи позднего эоцена отдельные прослои, сплошь им обогащенные.

Среди гидротермальных цеолитов в рассматриваемых регионах самым распространенным является анальцит, развивающийся в ассоциации с другими цеолитами в минералах, жеодах и прожилках, а также нередко в различных породах по полевым шпатам. В щелочной базальтоидной формации Талыша он отмечается обычно в ассоциации с натролитом, гейландитом, нередко – с хлоритом и кальцитом. В анальците (анализы 3 и 4) отмечается несколько повышенное содержание Ca (1,08–1,0%). По данным рентгеноструктурного анализа (5,57 Å–30, 3,42 Å–65, 3,39 Å–100), этот анальцит близок к вайракиту. В некоторых кристаллах он обнаруживает слабое двупреломление и двойникование, что, возможно, связано [Сендеров, Хитаров, 1970] с упорядочением распределения атомов Si и Al в кристаллической решетке. При этом кубический анальцит становится псевдокубическим.

По химическому составу гидротермальные анальциты Талыша близки к анальцитам Грузии (анализ 9): относительно невысокое содержание Al_2O_3 (для $T = 23,0$, а для $\Gamma = 23,7$), низкое – Na ($T = 11,85$, $\Gamma = 11,43$) и высокое – K ($T = 0,9$, $\Gamma = 1,14$). По этим же данным они отличаются от гидротермальных анальцитов Армении (анализ 10), Нахичевани (анализ 5), Агджакендского (анализы 7, 8) и Мартунинского (анализ 6) прогибов, в которых количество Al_2O_3 колеблется от 24,06 – до 24,60%, Na – от 12,0 до 13,0% и K – от 0,02 до 0,34%.

Стильбит из Талыша (анализы 11–13) и Грузии (анализ 16) приурочен к вулканогенным формациям палеогена, а в Ордубадском, Мартунинском и Агджакендском прогибах (анализы 14, 15) и в Армении (анализ 17) – к вулканогенной формации позднего мела. Химические анализы обнаруживают сравнительную близость компонентов, при некотором различии стильбитов Грузии, характеризующихся повышенным содержанием SiO_2 (57,74%) и K (0,94) и пониженным – Al_2O_3 (15,93%), Ca (7,81%) и Na (0,56%). На Талыше десмины находятся в ассоциации с гейландитом, кальцитом, реже – сколецитом; в Грузии – с гейландитом, томсонитом, морденитом и кальцитом; в Мартунинском и Ордубадском прогибах – с гейландитом.

В щелочной базальтоидной эоценовой формации Талыша натролит встречается совместно с анальцитом, сколецитом, мезолитом и кальцитом, а в позднемеловых вулканитах Иджеванского и Мартунинского прогибов – с анальцитом и кальцитом. Химический состав и кристаллохимические формулы натролитов из этих районов (анализы 18–23) показывают их сравнительную близость; лишь для натролитов Талыша и Мартуни характерны высокие содержания K (0,42–0,46%). Натролит Талыша, нагретый до 560°C, становится псевдоромбическим (псевдотетрагональный: $a = 16,58$, $b = 17,14$, $c = 6,61$). При последующем нагревании до 900–1000°C он полностью разрушается и превращается в рентгеноаморфное вещество. Выше 1000–1100°C образуется новая кристаллическая фаза, выраженная нефелином.

Мезолит – довольно распространенный цеолит. На Талыше он развит в вулканитах раннего и позднего эоцена (анализы 24–27). Анализы 25 и 26 характеризуются пониженным содержанием Na ($Na_2O = 3,89$ –3,33); анализы 24 и 27 весьма близки по химическому составу к мезолитам Грузии (анализ 31). Мезолит из Талыша, нагретый до 1100°C, дает новую кристаллическую фазу, выраженную плагиоклазом (лабрадором) и незначительно нефелином. Мезолиты из Ордубадского прогиба (анализы 28, 29) характеризуются повышенным содержанием Al_2O_3 (27,0–27,45%) и пониженным – K (0,02–0,06%), а мезолиты Армении (анализ 32) – повышенным содержанием K (0,92%) и пониженным количеством воды (11,70%). В вулканитах Агджакендского (анализ 30) и Мартунинского прогибов они ассоциируют с томсонитом, сколецитом и натролитом.

Сколецит Талыша относится к кальциевым разновидностям (анализ 33) и при нагревании до 1100°C переходит в анортит. Сколецит же из среднеэоценовых вулканитов Грузии (анализ 37) характеризуется минимальным содержанием Са (13,06%) и максимальным — К (0,53%). Весьма близки химические составы сколецитов Агджакендского и Казахского прогибов (анализы 34–36), связанные с позднемеловыми миндалевидными андезито-базальтами. Близок к ним также сколецит из позднемеловых базальтов Армении (анализ 38).

Томсонит в породах эоценовой щелочной базальтоидной формации Талыша назван в основном в пустотах и трещинах, а также по плагиоклазу (битовниту) в габброидах Гамаратского интрузива (где он фиксируется по отражениям: $0,20 - d = 6,61\text{\AA}$, $l = 60$; $142, 412 - d = 2,86\text{\AA}$, $l = 85$; $0,21 - d = 3,20\text{\AA}$, $l = 100$). Содержание Са в томсонитах из миндалин выше (16,41%), а Na меньше (2,28%), чем в прожилковых. Томсонит из миндалин, нагретый до 1100°C , переходит в битовнит и в незначительных количествах в нефелин. Томсонит из вулканитов среднего эоцена Грузии (анализ 46) содержит 0,03% BaO. Томсониты Ордубадского, Мартунинского и Агджакендского прогибов (анализы 41–45) близки по составу. В миндалевидных лавовых потоках позднемеловых вулканитов Армении (анализ 47) они имеют повышенную кремнистость ($\text{SiO}_2 - 43,40\%$), пониженную глиноземистость ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 28,94\%$) и низкие содержания Са и Na (2,15%). По данным рентгенометрии отмечают линии гоннардита и томсонита ($d = 2,865\text{\AA}$, $l = 10$, $d = 2,94\text{\AA}$, $l = 100$):

Гейландит является одним из наиболее распространенных цеолитов в эоценовой щелочной базальтоидной формации Талыша (преимущественно в раннеэоценовых ее вулканитах) и Грузии (среднеэоценовых вулканитах). В химическом составе гейландита (анализы 48, 49, 53) при одинаковых содержаниях SiO_2 и Al_2O_3 в гейландитах Грузии [Гвахария, 1952; Батиашвили, 1972] отмечаются повышенные концентрации Na (2,51%) и К (0,80%) и пониженные Са (6,07%) и воды ($\text{H}_2\text{O}^+ = 11,06\%$). В гейландитах палеогеновых вулканитов Грузии содержится 0,31% BaO. В гейландитах из позднемеловых вулканитов Армении (анализ 54) отмечается пониженное содержание SiO_2 , повышенное — Са, а также примесь BaO. Гейландит встречается также в Агджакендском, Кельбаджарском (анализы 51 и 52) и Мартунинском прогибах. В последнем он ассоциирует с анальцимом, стильбитом и натролитом. В пределах Араксинской зоны гейландит, помимо эоценовых вулканитов, отмечается также в нижнеплиоценовых экструзивах Парадаштского прогиба, развиваясь по первичным трещинам отдельностей (анализ 50).

Ломонтит-леонгардит в Талыше (анализы 60, 61) приурочен к вулканитам раннего и позднего эоцена, а в Грузии — к вулканитам среднего эоцена (анализ 63). Последний характеризуется повышенным содержанием SiO_2 (53,61%) и пониженным воды (11,55%). Для ломонтитов позднемеловых вулканитов Армении (анализ 64) характерно высокое содержание К ($\text{K}_2\text{O} = 3,80\%$) и низкое — Са ($\text{CaO} = 9,11\%$), что связано [Мнацаканян, 1965] с замещением части катионов Са на Na и К. Ломонтит-леонгардит встречается также в Мартунинском, Агджакендском, Дашкесанском и Казахском прогибах.

Таким образом, Малый Кавказ в мезозойско-кайнозойское время характеризовался широким проявлением вулканизма, сопровождавшегося образованием цеолитов различного генетического типа.

Наиболее развитыми среди них являются диагенетические цеолиты, связанные с процессами преобразования различных по составу вулканогенных пород, образующих месторождения промышленного значения и состоящие преимущественно из клиноптилолита и морденита. Гидротермальные цеолиты встречаются реже и представлены анальцимом, натролитом, гейландитом, мезолитом, сколецитом, томсонитом, стильбитом. Позднемагматический цеолит — анальцим — развит в щелочных основных формациях.

Изучение отдельных групп цеолитов позволило показать некоторые различия их химических составов, что связано со спецификой и условиями проявления вулканизма. Была установлена зависимость между ассоциациями цеолитовых минералов и составом содержащих их формаций. Щелочной основной со-

став формации – трахиандезито-базальтовый и трахибазальтовый – способствует образованию цеолитов с пониженным содержанием SiO_2 – анальцима, натролита, мезолита, сколецита, томсонита, стильбита; андезито-дацитовый и андезитовый – гейландита, томсонита, стильбита; а кислый андезито-базальто-липаритовый – высококремнистых цеолитов – клиноптилолита и морденита.

Литература

- Абдуллаев Р.Н. Казахский комплекс цеолитсодержащих вулканических пород. – Изв. АН АзССР. Сер. геол.-геогр. наук, 1959, № 6.
- Абдуллаев Р.Н. Мезозойский вулканизм северо-восточного склона Малого Кавказа. Баку, 1963.
- Авакян Г.С. Цеолитовые породы Ноемберянского района Армянской ССР и перспективы их освоения. – Изв. АН АрмССР. Сер. наук о Земле, 1973, № 5.
- Азизбеков Ш.А., Исмаил-заде А.Д., Мамедов М.Н. Анальцимовые туфы трахиандезитов Тальша. – Изв. АН АзССР. Сер. наук о Земле, 1970, № 6.
- Азизбеков Ш.А., Мамедов М.Н. Цеолиты субшелочной базальтоидной формации Тальша. – Изв. АН АзССР. Сер. наук о Земле, 1974, № 3.
- Ализаде А.А. О трассах бассейна р. Инджасу. – Изв. АН АзССР, 1962, № 6.
- Амиров С.Т., Елчиев Я.М., Мамедов Х.С. Рентгеновское исследование цеолитов Нахичеванской АССР. – Литол. и полезные ископ., 1976а, № 3.
- Амиров С.Т., Елчиев Я.М., Мамедов Х.С. Рентгеновское исследование цеолитсодержащих пород Азербайджана. – Азерб. хим. журн., 1976б, № 6.
- Амиров С.Т., Мамедов Х.С. Некоторые вопросы кристаллохимии цеолитов. – Геохимия, 1968, № 11.
- Аскеров Ф.Г. Верхнемеловые и палеогеновые вулканические формации Казахского прагиба: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Баку, 1966.
- Ахундов Ф.А. Верхнемеловой вулканизм Мартунинского синклиория и связанное с ним минералообразование: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Баку, 1969.
- Батияшвили Т.В. Термографическое исследование цеолитов среднеэоценовых вулканогенных толщ Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1972.
- Гвахария Г.В. Цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во АН ГССР, 1951.
- Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций. – Литол. и полезные ископ., 1975, № 2.
- Мнацаканян А.Х. Цеолитизация верхнемеловых вулканических пород в северной части Армянской ССР. – Изв. АН АрмССР. Сер. наук о Земле, 1965, т. 18, № 5.
- Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. – В кн.: Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. М.: Наука, 1967.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.

УДК 549.67:553.534 (477.75-11)

В.В. БАЙРАКОВ

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ МОРДЕНИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В ТРАССАХ СВЯТОЙ ГОРЫ (КАРАДАГ, КРЫМ)

Впервые на наличие трассов в вулканической группе Карадага указал в 1897 г. А.Е. Лагорио. Позднее П.Н. Чирвинский [1916] определил трассы Святой горы как лаву с микролитами плагиоклаза и отметил в них повышенное содержание щелочей по сравнению с итальянскими пушолонами. Согласно Ф.Ю. Левинсону-Лессингу [Левинсон-Лессинг, Дьяконова-Савельева, 1933], трассы являются наиболее молодыми породами среди кайнотипной серии Карадага, так как содержат обломки андезитов и липаритов. По его мнению, трассы представляют собой своеобразные эффузивные образования, промежуточные

между лавами и туфами, описанные в литературе под названием "пиперно". В большинстве случаев внешний облик трассов свидетельствует об их брекчиевидном характере, а микроструктура довольно часто обнаруживает литондную основную массу с проявлением флюидального строения в отдельных участках, представляющих собой измененные обломки стекла.

На полезные свойства трассов впервые было обращено внимание русских предпринимателей цементной промышленности, которые пытались найти породы типа неаполитанских пуццолан. Объясняя полезные свойства трассов, одни исследователи связывали их с тем, что аморфная масса трасса сложена опалом. По мнению других, высокие потери при прокаливании трассов обусловлены цеолитным характером воды, но доказательства наличия в них цеолитов отсутствовали. Первые данные о морденитовом составе трассов получил В.В.Наседкин [1963]. Позднее, опираясь на большой фактический материал с использованием количественного рентгеновского анализа, морденитовая минерализация трассов была частично охарактеризована [Шитовкин и др., 1975].

С запада небольшая часть Святой горы и почти весь Малый Карадаг сложены вулканическими брекчиями и туфами основного состава, спилитами, кератофирами и оксикератофирами (рис. 1, вкл.). Среди них встречаются отдельные линзовидные тела алевроито-псаммитовых, литондных, иногда брекчиевидных трассов с обломками ксенолитов перечисленных выше пород. Содержание в них морденита варьирует от 20 до 55%, но в зонах интенсивного окварцевания оно понижается до 10%. Выходы трассов прослеживаются к югу от источника Гяур-Чесме и к северу на склонах Малого Карадага. Во вмещающих трассы породах — спилитах и кератофирах — установлены редкие миндалеобразные включения вулканического стекла, в большинстве случаев нацело превращенного в сферолитовые агрегаты игольчатого морденита, и реже в кварц-клиноптилолит-морденитовый агрегат.

Юго-восточная часть склона Святой горы сложена палеолипаритами, среди которых обнаружен блок трассов. Здесь трассы с обломками палеолипарита содержат до 40–50% морденита. Центральная и западная части Святой горы сложены трассами. Мощность этих пород на дневной поверхности варьирует от 800 м на севере массива (где он срезается тектоническим нарушением) до 25 м на юге. Центральное, в общем однородное (алеврито-псаммитовые, литондные разновидности трассов) тело по периферии на контакте с вмещающими породами окружено брекчиевидными трассами, содержащими в составе, помимо преобразованного вулканического стекла и кристаллов плагиоклаза, обломки ксенолитов вмещающих пород — липаритов и андезитов.

Формирование брекчиевидных трассов, по-видимому, происходило в результате экструзирования в пластичном, близком к твердому, состоянии кислой лавы, контактирующие части которой вследствие трения с вмещающими породами сами дробились на куски и захватывали обломки ксенолитов. Это подтверждается при микроскопических исследованиях. Флюидальность, наблюдающаяся в некоторых измененных обломках стекла, не совпадает с флюидальностью основной цементирующей массы стекла. Граница между обломками стекла и основной его массой лишена признаков термального или иного воздействия. Только в редких случаях наблюдается обильное образование гидроокислов железа на границе ксенолитов и цементирующей основной массы. Среди брекчиевидных трассов в карьере ранее встречались гнезда черного свежего стекла с порфиоровыми кристаллами андезина. Показатель преломления стекла равен 1,493, что указывает на его липаритовый состав. По содержанию воды (7,03%) оно может быть отнесено к пехштейну.

Интенсивные дизъюнктивные подвижки, происходившие в процессе формирования трассов, обусловили появление значительных по мощности тел брекчиевидных трассов. В восточной части массива они наблюдаются почти на всем протяжении вдоль контакта с палеолипаритами, но максимальная их мощность отмечается в прикарьерной части массива. Содержание в трассах морденита варьирует в пределах 15–25%, но в случае интенсивного наложенного окварцевания понижается до 10%. Довольно низкое содержание морденита в брек-

чиевидных трассах обусловлено в основном незначительным количеством в них обломков вулканического стекла и повышенным содержанием ксенолитов липарита. Значительно бо́льшая по мощности зона брекчиевидных трассов наблюдается в западной части Святой горы с породами палеотипной серии. Здесь наряду с обломками спилитов, кератофиров и андезитовых порфиритов присутствуют ксенолиты глинистых сланцев. В контактовых частях содержание ксенолитов пород палеотипной серии довольно высокое (до 40%), размер их достигает 5–6 см.

По мере удаления от контакта уменьшается содержание ксенолитов; в общем они становятся меньше по размерам и сопоставимы с обломками вулканического стекла. В связи с этим содержание в них морденита возрастает до 35–50%. Кроме того, среди брекчиевидных трассов с содержанием морденита до 50% или на границе брекчиевидных и алевроито-псаммитовых литоидных трассов встречаются лентообразные, линзовидные тела брекчиевидных трассов мощностью до 15 м и протяженностью до 75 м с небольшим количеством морденита (5–25%). Последние, как правило, образуют на дневной поверхности хорошо отпрепарированные стенкообразные выходы, для которых характерна повышенная по сравнению с вмещающими породами прочность, обусловленная интенсивно наложенными процессами окварцевания. Особенно отчетливо фиксируется окварцевание брекчиевидных трассов на западном склоне Святой горы и на водоразделе между Святой горой и Малым Карадагом. В результате окварцевания окраска трассов из зеленой и голубовато-зеленой переходит в светло-желтую и серую, а текстура из брекчиевидной – в массивную, сливную. Окварцевание происходит по ослабленным зонам, совпадающим с направлением простиранья пород.

Для алевроито-псаммитовых литоидных трассов, располагающихся среди брекчиевидных разновидностей, характерно наиболее высокое содержание морденита (50–70%). Однако иногда среди них встречаются линзовидные тела трассов, характеризующиеся пониженным содержанием морденита (30–45%), что, как показывает микроскопическое изучение, обусловлено интенсивным проявлением процессов монтмориллонитизации и окварцевания. Необходимо отметить, что литоидные разновидности трассов, вероятно, из-за небольшой размерности слагающего материала и слабой проницаемости, в меньшей степени подвержены процессу окварцевания. Основное тело литоидных трассов образует линзовидную залежь протяженностью до 750 м и максимальной мощностью до 150 м. Она дугообразно протягивается почти от вершины Святой горы до карьеров.

Для трассовых карьеров, по стенкам которых Е.П. Черепановой были отобраны точечно-бороздовые пробы, содержание морденита значительно колеблется даже в пределах выделенных разновидностей (рис. 2, вкл.). Для брекчиевидных трассов с обломками ксенолитов количество морденита варьирует от 20 до 45%; для брекчиевидных пемзовых трассов содержание морденита колеблется от 25 до 65%, а для алевроито-псаммитовых, литоидных – от 40 до 70%. В общем наиболее высокое количество морденита отмечается в литоидных разновидностях и примерно на 15–20% оно ниже в брекчиевидных пемзовых трассах. По верхнему карьере истинная мощность наиболее богатых морденитом трассов составляет 150 м. В карьерах хорошо видно, что трассы разбиты на отдельные блоки тектоническими нарушениями, максимальная мощность которых достигает 20 см. Трещины выполнены хлоритом и монтмориллонитом. Значительный по интенсивности процесс монтмориллонитизации наблюдается в канавах. Здесь пласты крепкого литоидного трасса иногда чередуются с трассами, почти полностью замещенными глинистыми минералами.

Микроскопически трассы обладают смешанной порфировидной и пирокластической структурой, в то время как основная масса – чаще флюидальной, реже варнолитовой (рис. 3)¹. Порфировидность структуры трассов обусловлена одинокими вкраплениями плагиоклаза или их гломеропорфировыми скоплениями.

¹ Рис. 3 и 4 помещены в конце книги.

Широкопластический характер структуре трассов придают обломки ксенолитов липаритов, кератофиров и других пород, а также обломки измененного вулканического стекла, контуры которого довольно часто видны среди цементирующей основной массы. Вариолитовая структура характерна для крупных обломков бывшего вулканического стекла, флюидальная обусловлена чередованием прожилковидных, линзовидных обособлений морденита, разделенных микропрожилками и состоящих из чешуек слюдистого минерала, среди которого встречаются микрокристаллические агрегативные скопления зерен кварца. Основными порообразующими минералами трассов являются морденит, кварц, слюдистый минерал, а иногда монтмориллонит. К второстепенным следует отнести плагиоклаз, а в некоторых образцах — клиноптилолит, кальцит и анальцит.

В акцессорных количествах присутствуют магнетит, мартит, апатит и циркон.

Обособления морденита окрашены в проходящем свете в светло-розовый и светло-бурый цвет, что обусловлено микроскопическими включениями гидроксидов железа и очень четко наблюдается в более крупных скоплениях морденита. Розовая и буроватая окраска морденита является хорошим диагностическим признаком его присутствия в трассах. В массе сферолитовых кристаллов удлинение у морденита положительное. Длина иголок составляет иногда 0,1 мм, а их толщина примерно в 10–20 раз меньше длины. $N = 1,476$ – $1,481$, двупреломление 0,005. Морденит образуется исключительно по вулканическому стеклу, замешая как обломки стекла, так и стекло цементирующей основной массы. Размерность иголок морденита в первом случае больше, чем во втором. Обломки стекла в большинстве замешены субпараллельно чередующимися скоплениями иголок морденита и точайшими прослойками слюдисто-кварцевого, реже монтмориллонит-кварцевого состава.

Глинисто-слюдистые минералы располагаются по периферии выделений морденита, как бы обволакивают их, что свидетельствует о более позднем образовании этих минералов. Такие агрегативные скопления морденита рассматриваются нами как его первая генерация. Кроме того, в литонидных и особенно в брекчиевидных трассах совместно с кварцем иногда встречаются разрозненные участки перекристаллизованного морденита. Перекристаллизованные участки кварц-морденитового состава (рис. 4) содержат более светло-окрашенные и большие по величине иголки морденита. Высвободившееся железо при перекристаллизации морденита концентрируется в нем или выносится за пределы этих участков. В перекристаллизованных кварц-морденитовых обособлениях кварц встречается либо в виде субмикроскопических зерен, образующих как бы "центр кристаллизации", вокруг которого происходит формирование сферолитов морденита, либо присутствует в виде зерен величиной до 0,1 мм, содержащих в пограничной области с морденитом его многочисленные иголки. Иногда агрегативные скопления кварца и морденита разбиты изогнутыми трещинами, на пересечении которых отмечается формирование сферолитов хлорита и монтмориллонита. В трех образцах трасса обнаружены микропрожилки перекристаллизованного морденита, ориентировка которых перпендикулярна наблюдаемому в шлифах направлению флюидальности основной массы. Морденит перекристаллизованных участков, прожилков и ассоциирующий с ними крупнозернистый кварц отнесен нами ко второй генерации.

На дифференциально-термической кривой нагревания образцов трассов, содержащих 65% морденита, отмечается широкий эндотермический эффект (от 80–90 до 330–360°C), обусловленный выделением цеолитной воды (8–9 вес.%). В процессе дальнейшего нагревания вода постепенно выделяется, а при 830–870°C отмечается небольшой экзотермический эффект, обусловленный разрушением морденита и кристаллизацией безводных фаз* — полевых шпатов.

В некоторых образцах трассов, содержащих многочисленные перекристаллизованные участки кварц-морденитового состава, в основной массе породы отмечено появление редких чешуек мусковита размером до $0,05 \times 0,1$ мм; $N_g = 1,590$; $N_p = 1,551$.

За исключением перекристаллизованных участков, кварц в трассах образует ксеноморфные лапчатые выделения размером в сотые доли миллиметра. При

интенсивном окварцевании трассов кварцем замещаются все ранее образовавшиеся минералы, но наибольшей устойчивостью при этом процессе обладает плагиоклаз. Массовое окварцевание сопровождается заметным понижением содержания рудных минералов. Среди мелкозернистого кварца встречаются сферолиты халцедона ($N_e = 1,532$; $N_o = 1,540$).

Плагиоклаз в трассах присутствует чаще всего в виде идиоморфных вкрапленников, реже его фенокристаллы раздроблены на остроугольные обломки, располагающиеся вблизи друг от друга. Вкрапленники, как правило, свежие, и очень редко ядра пелитизированы. Иногда отмечается частичное оплавление вкрапленников. Замеры на федоровском столике свидетельствуют о колебании состава плагиоклаза ($N = 43-59$). В некоторых кристаллах наблюдается зональное строение. Ядро обычно соответствует среднему лабрадору, а периферия — среднему андезину. Сдвойникованы они по манебаскому и альбитовому законам. В некоторых образцах брекчиевидных трассов количество обломков и кристаллов плагиоклаза достигает 10%. В литоидных разновидностях содержание порфировых вкрапленников обычно не превышает 5%. В редких случаях выделения плагиоклаза содержат включения вулканического стекла, которое почти нацело замещено иглами морденита.

В составе трассов присутствуют мельчайшие бесцветные чешуйки, обычно образующие совместно с кварцем агрегативные скопления по периферии морденитовых выделений, которые по данным рентгеновского фазового анализа являются слюдястым минералом. Показатели преломления этого минерала измерить не удалось из-за малых размеров его выделений. Зеленоватый минерал, иногда образующий чешуйки размером до 0,1 мм, по рентгеновским данным относится к монтмориллониту. Показатели преломления этого минерала ($N_g = 1,590$; $N_p = 1,553$) и наблюдающийся плеохроизм (по N_g — оливково-зеленый и зеленый, по N_p — желтый) позволяют отнести его к группе нонтронита-монтмориллонита. Клиноптилолит обнаружен в виде таблитчатых кристаллов (размером до 0,1 × 0,2 мм) только в трех образцах среди перекристаллизованных участков совместно с кварцем и морденитом. Спайность совершенная и ориентирована согласно удлинению ($N_p = 1,479$; $N_g = 1,483$). Взаимоотношения клиноптилолита и морденита свидетельствуют о том, что последний образуется позже клиноптилолита и частично по нему.

Анальцит встречается в виде ксеноморфных скоплений среди кварц-слюдясто-морденитовой массы. В проходящем свете он бесцветен и имеет четко выраженную шагреневую поверхность, $N = 1,487$. Взаимоотношение его с морденитом позволяет вполне однозначно утверждать, что он образуется по нему и кварц-слюдястому агрегату, по-видимому, вследствие локального повышения концентрации Na. В некоторых образцах трассов из карьера установлены зерна кальцита (до 10%), частично замещенные кварцем. О более позднем образовании кварца свидетельствует одинаковая оптическая ориентировка выделений кальцита, разделенных зернами кварца. Встречаются единичные чешуйки хлорита размером до 0,1 мм. Минерал оптически положителен, удлинение отрицательное ($N_g = 1,601$; $N_p = 1,595$; плеохроизм по N_p — зеленый, по N_g — светло-зеленый). По оптическим свойствам его следует отнести к пеннин-клинохлору. В основной массе трасса и в пемзовых обломках стекла встречаются пылеватые частички и зерна магнетита, гематита, маршита, редко — длиннопризматические кристаллы апатита и боченковидные выделения циркона.

Химические анализы морденитовых трассов, приведенные в таблице, косвенно свидетельствуют о кислом субстрате, по которому они образовались.

Спектральным анализом (аналитик В.Г.Тепляков) был определен состав микрокомпонентов в разновидностях трассов: литоидные — 27 проб, брекчиевидные — 25 проб и окварцованные — 11 проб. Шкала оценки концентрации элементов в этом анализе была равна $\sqrt{10}$. В трассах не обнаружены Hf, Tl, Th, Cd, Sr, Ce, W, As, Sb и Hg. Содержание других элементов почти постоянно во всех разновидностях трассов и равно (в %): Cu — $1-3 \cdot 10^{-3}$, Sn — $1-3 \cdot 10^{-4}$, Zn — $1-3 \cdot 10^{-3}$, Be — $1-2 \cdot 10^{-4}$, Nb — $1-2 \cdot 10^{-4}$, La — $1 \cdot 10^{-3}$, Y — $1 \cdot 10^{-3}$, Zr — $5-8 \cdot 10^{-3}$, Ga — $4-5 \cdot 10^{-4}$, Li — $1-3 \cdot 10^{-3}$. В большин-

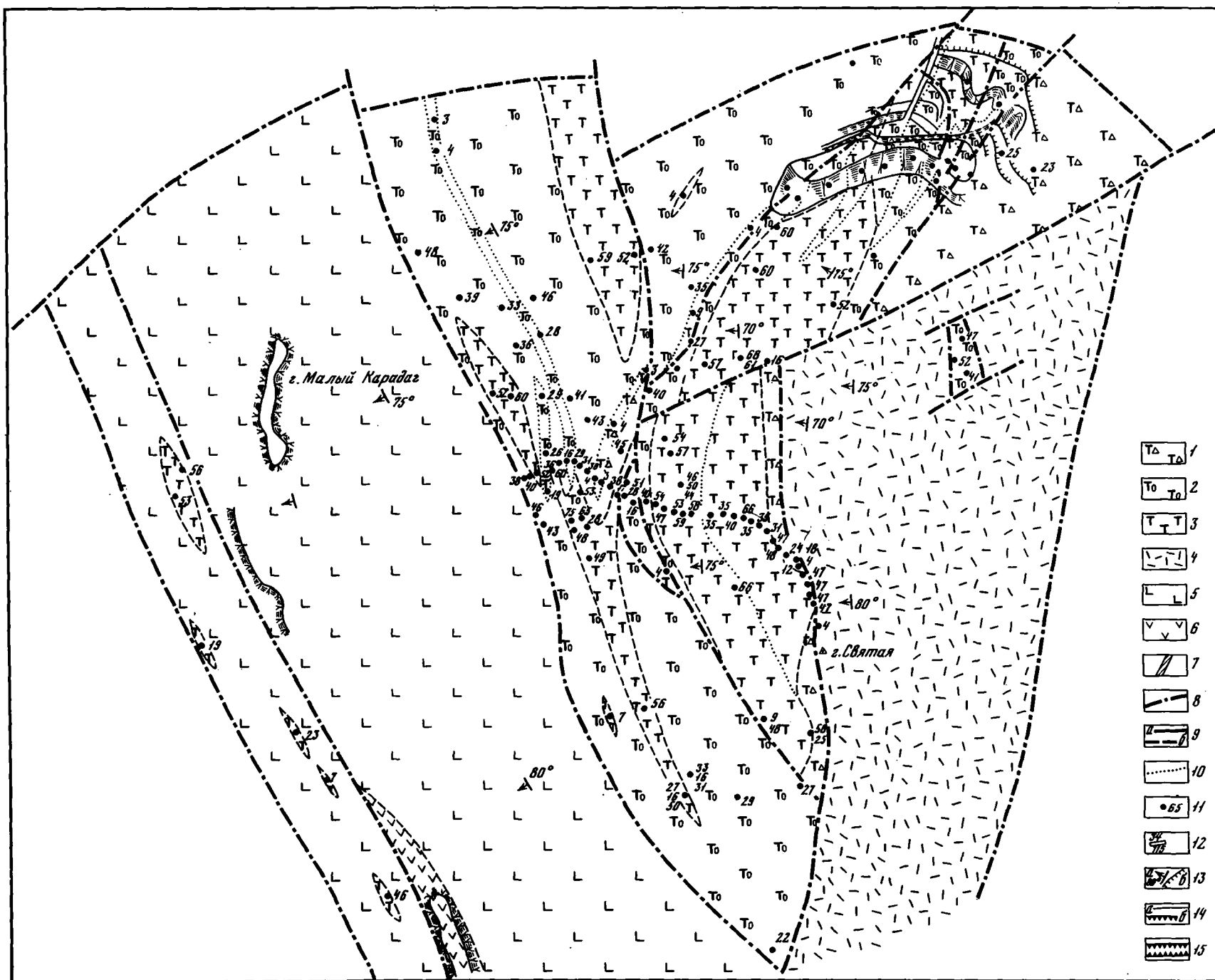


Рис. 1. Геолого-технологическая карта трассового массива Святой горы. Составила Е.П. Черепанова

Условные обозначения к рис. 1 и 2

Трассы: 1 - брекчиевидные, с обильными обломками ксенолитов, 2 - брекчиевидные, пемзовые, с редкими обломками ксенолитов, 3 - алевроито-псаммитовые, литондные; 4 - палеолипариты; 5 - туфы и туфобрекчии спилитов и кератофиров; 6 - кератофиров; 7 - зона монтмориллонитизации; 8 - тектонические нарушения; 9 - литологические границы: прослежен-

ные (а), предполагаемые (б); 10 - границы зон трассовых пород с близкими содержаниями морденита (5-20, 20-30, 30-40, 40-50 и 60-70%); 11 - места отбора проб и содержание морденита (в %); 12 - содержание морденита (в %, числитель), номер пробы (знаменатель); 13 - элементы залегания пород (а) и границы карьеров добычи трассов (б); 14 - границы стенок и уступов карьеров (а) и уступов с большими углами падения склонов (б); 15 - желоб для спуска руды

Компоненты	190	203	206	207	241	244	Средний анализ
SiO ₂	66,90	66,13	67,20	67,78	66,12	67,00	66,85
TiO ₂	0,12	0,15	0,07	Следы	Не обн.	0,07	0,07
Al ₂ O ₃	12,58	12,24	11,28	12,58	13,26	12,58	12,42
Fe ₂ O ₃	0,23	1,08	0,57	0,35	0,15	0,08	0,41
FeO	0,87	0,33	0,52	0,36	0,90	0,96	0,65
CaO	3,56	2,81	3,00	2,81	2,44	2,06	2,78
MgO	0,37	0,51	0,45	0,40	0,50	0,37	0,43
MnO	0,08	0,06	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05
Na ₂ O	2,29	2,24	2,29	2,14	3,62	3,98	2,76
K ₂ O	0,78	1,44	0,85	1,35	0,97	0,82	1,03
P ₂ O ₅	0,03	0,07	0,04	0,03	0,04	0,07	0,04
SO ₃	0,03	0,03	0,12	0,06	Не обн.	Следы	0,04
H ₂ O ⁻	5,50	5,63	6,38	5,40	5,23	5,17	5,55
H ₂ O ⁺	6,85	6,40	6,53	6,36	6,65	6,95	6,62
CO ₂	0,21	0,99	0,65	0,17	0,09	Не обн.	0,35
Сумма	100,40	100,11	100,00	99,82	100,02	100,15	100,05

Примечание. Все образцы - литонидные трассы; содержание в них морденита, определенное по величине ΔT погружения, соответственно равно 61, 54, 59, 58, 57 и 59%. Аналитик - М.А. Кривошлык, лаборатория ИМП МГ УССР.

стве проб присутствуют Ag и Sc ($3 \cdot 10^{-4}$). Для Ge характерно содержание $2-5 \cdot 10^{-4}\%$, но в трех пробах окварцованного трасса оно составляет $8-10 \cdot 10^{-4}\%$. Концентрация Ba в трассах довольно постоянна ($4-6 \cdot 10^{-2}\%$).

В группу элементов, для которых наряду с преимущественным фоновым содержанием характерны и частые аномальные значения, входят Pb, Ni, Mo, Cr, V. Количество Pb в большинстве проб составляет $5-6 \cdot 10^{-4}\%$, но в 20% проб литонидных трассов его содержится $1 \cdot 10^{-3}\%$, в 50% проб брекчиевидных трассов - $1-2 \cdot 10^{-3}\%$ и в 50% проб окварцованных трассов - $1-1,5 \cdot 10^{-3}\%$. Количество Ni обычно составляет $2-6 \cdot 10^{-4}\%$, но в трех литонидных и в трех пробах окварцованных трассов его содержится $1,5-2 \cdot 10^{-3}\%$. Количество Mo в большинстве проб $5-8 \cdot 10^{-5}\%$, а его аномальные концентрации установлены в пяти пробах брекчиевидных ($1,5-2,5 \cdot 10^{-4}\%$) и в четырех пробах окварцованных ($2,5 \cdot 10^{-4}\%$) трассов. В большинстве проб Cr присутствует в количестве $2-6 \cdot 10^{-4}\%$, но в трех литонидных разновидностях установлено ($1,5; 2,6; 3$) $\cdot 10^{-3}\%$, в десяти брекчиевидных - $1-4 \cdot 10^{-3}\%$. В окварцованных трассах аномальное содержание Cr отмечено для шести проб - $1-5 \cdot 10^{-3}\%$. Концентрация V в большинстве проб всех разновидностей трассов составляет $3-8 \cdot 10^{-4}\%$, но в двух литонидных она равна $1,2-3,2 \cdot 10^{-3}\%$, а в 14 брекчиевидных пробах - $1,5-7 \cdot 10^{-3}\%$. Для окварцованных трассов отмечена только одна проба с аномальным содержанием V - $1,2 \cdot 10^{-3}\%$.

Как следует из приведенных данных, большинство микроэлементов, установленных в трассах, имеют кларковые содержания [Виноградов, 1962] и по значениям абсолютной величины аномальных содержаний Pb, Ni, Mo, Cr и V (меньше 0,05%) можно утверждать, что эти элементы не образуют собственно минеральных форм, а рассеяны в породе.

Проведенное изучение трассов Святой горы позволяет сделать следующие выводы.

1. Трассы в целом характеризуются неравномерным содержанием в них морденита, что обусловлено изменчивостью состава обломочного материала,

слагающего эти породы, и интенсивностью проявления более поздних, чем цеолитизация, процессов – монтмориллонитизации и окварцевания. Это обстоятельство, а также местонахождение Святой горы на территории заповедника не позволяют рассматривать трассы в качестве возможного объекта разработки.

2: Аномальные содержания Pb, Ni, Mo, Cr и V, приуроченные в основном к брекчиевидным и интенсивно окварцованным трассам, позволяют рассматривать в качестве одного из возможных условий образования морденитовой минерализации влияние постмагматических растворов на вулканическое стекло.

Литература

- Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах горных пород. – Геохимия, 1962, № 7.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю., Дьяконова-Савельева Е.Н. Вулканическая группа Карадага в Крыму. – Изв. АН СССР, 1933, № 3.
- Наседкин В.В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Чирвинский П.Н. Изверженные горные породы, вулканические брекчии и туфы Карадага в Крыму. – Изв. Донского политехн. ин-та, 1916, т. 5, отд. 11.
- Шитовкин Н.Т., Михайлов А.С., Супрычев В.А. Юрские морденитовые породы вулканической группы Карадага (Крым). – Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 1.

УДК 549.67:552.161

Р.М. ЮРКОВА, Б.И. ВОРОНИН

ЦЕОЛИТЫ В КОНТАКТОВО-РЕАКЦИОННЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ, СВЯЗАННЫХ С ГИПЕРБАЗИТАМИ (СЕВЕРНЫЙ САХАЛИН)

Описания проявлений цеолитов, связанных с гипербазитами офиолитовых комплексов, в геологической литературе встречаются редко. Однако изучение в этом случае состава и минеральных ассоциаций цеолитсодержащих пород позволяет получить данные для суждения о поздних этапах преобразования океанической коры.

В статье рассматриваются проявления цеолитов, связанные с родингитами мезозойского офиолитового комплекса п-ова Шмидта на Северном Сахалине. Родингиты сформированы в результате метасоматического замещения пород основного и ультраосновного состава (габбро, диабазы, пироксениты, лампрофиры типа спессартита-одинита и др.), которые залегают в виде даек, массивов и тектонических блоков на контакте с рассланцованными и милонитизированными серпентинитами, прошедшими двухстадийную серпентинизацию: статическую и динамическую [Юркова, 1977].

Цеолиты слагают внешние слои зонально построенных родингитовых тел и прожилки, пересекающие эти тела; они представлены анальцитом и натролитом (рис. 1). Известны также сочетания натролита с пектолитом. Наиболее мощные слои и жилы цеолитов наблюдались в зоне контакта серпентинитов с блоком габброидов (габбро и габбро-диабазы), расположенном в центральной части крупного (площадь 42 км²) Южно-Шмидтовского массива альпинотипных гипербазитов (рис. 2). Габброиды контактируют с серпентинитами по тектоническим нарушениям. В приконтактной зоне серпентиниты рассланцованы, милонитизированы, а габброиды имеют линзовидно-полосчатое строение, метасоматически изменены и в разной мере раздроблены. Мощность контактово-реакционных слоев изменяется от 3–5 до 20–30 м, возрастая в случае пересечения зоны контакта поперечными разломами. Первичные метасоматические

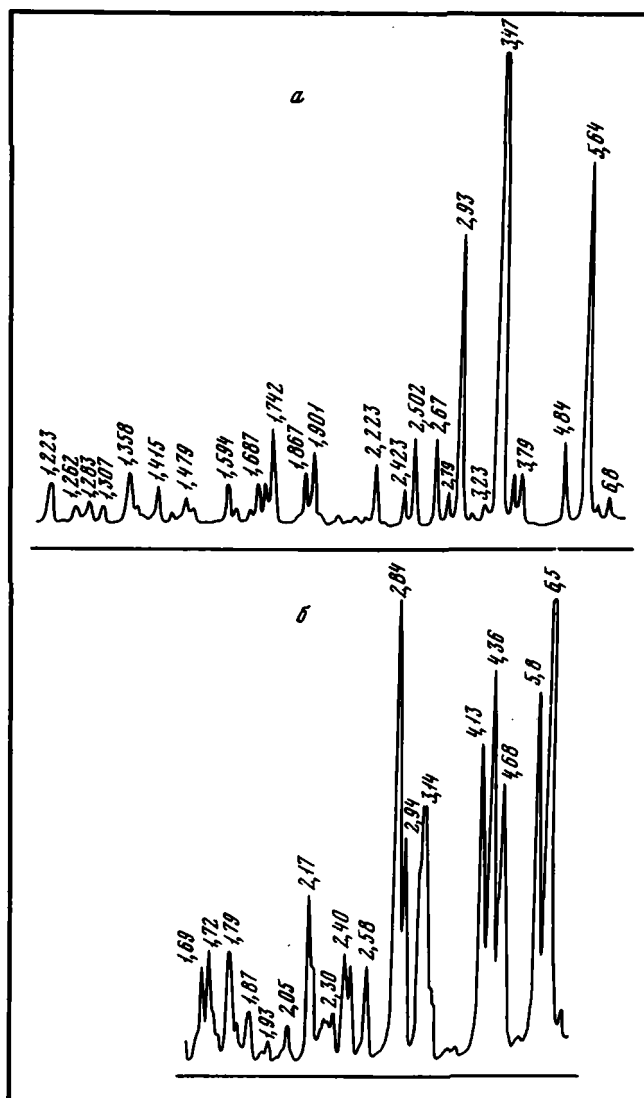


Рис. 1. Дифрактограммы анальцима (а) и натролита (б). Зарисовка места отбора образцов см. на рис. 2, III, слои 3 и 4

контакты часто оказываются сорванными и нарушенными поздними тектоническими движениями. Зона приконтактного изменения прослежена скважинами до глубины 50–70 м.

В центральной части блока на габброидах залегает небольшая пластина – “нашлепка” пелагических туфоалевритов, которые на контакте с габбро превращены в альбит–актинолитовые сланцы микрогранофибробластовой структуры. Стабильная обратная намагниченность габброидов может указывать на изменение их первоначального залегания.

Зональное строение приконтактных слоев схематично показано на рис. 2. Данные о петрографическом и химическом составах приведены в табл. 1. Слои, непосредственно соприкасающиеся с серпентинитом, сложены анальцимом с $N = 1,486$. Анизотропные, тонкосдвойникованные зерна образуют агрегаты различной зернистости. Отношение молей $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, что в совокупности с анизотропией указывает на структурную упорядоченность минерала и возможные относительно высокие температуры его образования [Сендеров, Хитаров, 1970].

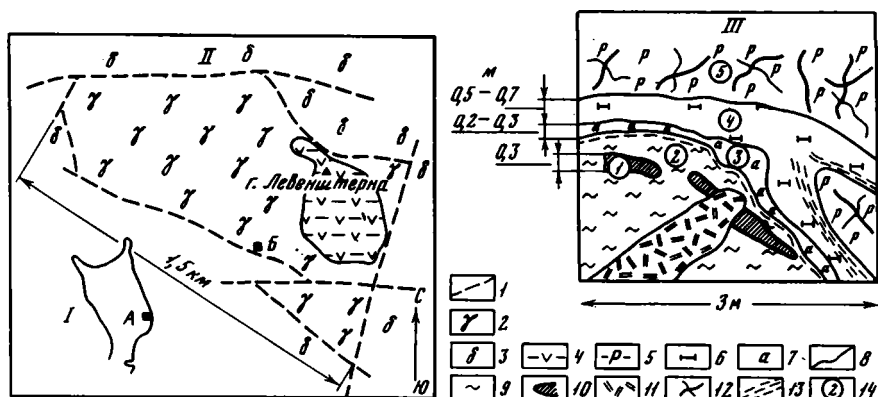


Рис. 2. Зарисовки условий залегания цеолитов на контакте блока габброидов и серпентинитов (Южно-Шмидтовский массив гипербазитов, район горы Леденштерна)

1 – тектонические нарушения; 2 – габброиды; 3 – серпентиниты; 4 – туфоалевролиты; 5 – родингиты; 6 – натролит; 7 – анальцит; 8 – границы слоев; 9 – милонитизированные серпентиниты; 10 – диопсидиты; 11 – участок осыпи; 12 – прожилки цеолитов; 13 – зоны дробления; 14 – номера слоев, указанные в тексте

I – местоположение объекта исследования (п-ов Шмидта); детализация условий залегания пород: II – в точке А, III – в точке В

По данным рентгеноспектрального изучения на микроанализаторе MS-46, исследуемый анальцит является чисто натриевым цеолитом без замещения Na катионами K, Ca, Mg, Ag, Cs, Li, Ba. Присутствие окислов K, Ca, Mg, Fe в валовых химических анализах связано с микровключениями самостоятельных минеральных соединений, как сохранившихся от замещения родингитов (железо-кальциевые гранаты), так и новообразованных (мусковит и калиевый алюмосиликатный минерал с $Mg \approx 1,485$, предположительно цеолит). Присутствие мусковита ($Nm = 1,583$, $Np = 1,552$) подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (табл. 2).

Облик включений предполагаемого цеолита в анальците хорошо различим на снимках в отраженных электронах (рис. 3). Кривые записи рентгеновского характеристического излучения по профилю микрозондирования позволяют оценить его состав с точностью до $\pm 3\%$ (рис. 4). Это высококремнеземистый цеолит, в котором отношение молей $SiO_2/Al_2O_3 \approx 5,5$; $K_2O/Al_2O_3 \approx 1$. Из описанных в литературе цеолитов выявленный цеолит ближе всего по составу к калиевому анальциту, синтезированному в узкой области исходных гелей ($SiO_2/Al_2O_3 = 5-6$ при температурах $200-450^\circ$) [Сендеров, Хитаров, 1970].

Кристаллохимическая формула анальцита, рассчитанная после исключения включений, выглядит следующим образом: $Na_{1,93}Al_{2,03}Si_{3,98}O_{14}H_{4,02}$.

Непосредственно у контакта с серпентинитами анальцит пронизан тонкораспыленными микровключениями магнетита (рис. 5)¹.

По направлению к слою родингитов анальцит замещает сформированный ранее натролит ($Ng = 1,489$; $Np = 1,476$)² (рис. 6). В слое натролита крупные ориентированные кристаллы сочетаются с мелкими мозаичными агрегатами. По данным микрозондирования, в натролите, как и в анальците, не наблюдается замещения Na какими-либо другими катионами. Присутствие окислов Fe, Ca, K, выявленных макрохимическим анализом при расчете кристаллохимической формулы, относилось за счет микровключений магнетита, гибшита, мусковита. Рассчитанный таким образом состав натролита имеет незначи-

¹ Рис. 5–8, 11 см. в конце книги.

² Показатели преломления здесь и далее определялись с точностью до $\pm 0,002$.

Таблица 1

Химический состав (вес. %) контактово-реакционных слоев

Окислы	Слои					
	1	2	3	4	5	6
	Диопсид	Серпентинит	Анальцим	Натролит	Родингит	Альбитизированное роговообманковое габбро
SiO ₂	52,88	39,53	53,99	46,83	41,10	53,77
TiO ₂	0,19	Нет	0,08	0,08	0,13	0,59
Al ₂ O ₃	1,88	0,99	23,21	26,87	14,66	11,61
Fe ₂ O ₃	1,43	2,54	0,31	0,16	0,84	1,34
FeO	3,14	3,61	0,15	0,14	3,37	5,89
MnO	0,13	0,06	Нет	Нет	0,10	0,14
CaO	23,44	3,03	0,22	0,44	14,41	7,63
MgO	16,33	37,41	Нет	Нет	17,35	11,24
Na ₂ O	0,54	0,08	13,50	15,0	0,23	4,93
K ₂ O	0,03	0,07	0,15	0,12	0,08	0,50
H ₂ O ⁺	0,09	12,00	7,56	8,70	6,81	0,99
H ₂ O ⁻	0,10	1,00	0,60	0,40	0,90	0,37
CO ₂	Нет	0,20	0,15	0,30	Нет	0,50
C	"	Нет	Нет	Нет	"	Нет
P ₂ O ₅	0,07	"	"	"	"	0,07
Сумма	100,25	100,52	99,94	99,04	99,98	99,57

Примечание. Химические анализы выполнены в химической лаборатории ГИНа. Аналитики Е.В. Черкасова и И.В. Шумихина.

Таблица 2

Данные рентгеноструктурного анализа мусковита

<i>l</i>	<i>d</i> ₂ / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> ₂ / <i>n</i>	<i>l</i>	<i>d</i> ₂ / <i>n</i>
10	9,97	3	2,38	4	1,36
2	5,1	1	2,21	4	1,29
8	4,48	3	2,12	1	1,24
2	3,87	3	1,99	2	1,22
3	3,34	1	1,73	1	1,12
2	3,06	6	1,65	1	1,10
2	2,8*	5	1,51	1	1,01
10	2,56				

*Линия размыта. Съемка велась в Co-K_α-излучении, D = 57,3 мм.

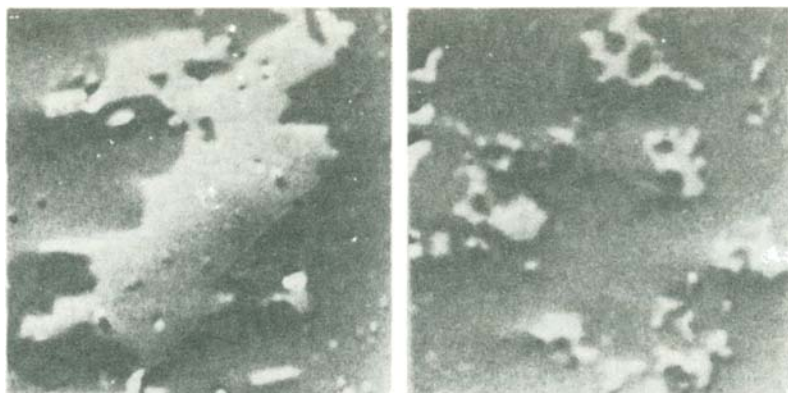


Рис. 3. Растровые изображения включений предполагаемого калиевого цеолита (белое) в анальциме (темное) в отраженных электронах. Растр 200×200 мкм

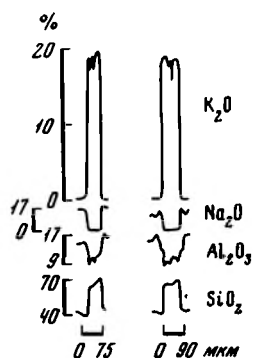


Рис. 4. Кривая записи состава включения предполагаемого калиевого цеолита в анальциме по профилю микрозондирования на микроанализаторе MS-46 при $E_0 = 15$ кВ, $i = 50$ нА

тельные отклонения от идеального ($\text{Na}_{1,87} \text{Al}_{2,03} \text{Si}_{3,02} \text{O}_{12} \text{H}_{3,98}$). Наблюдается небольшой дефицит Na. Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ может указывать на упорядочение структуры.

Натролит, в свою очередь, замещает родингиты, состоящие из кальциевых силикатов и алюмосиликатов (диопсид, пренит, железо-кальциевые гранаты, хлорит, актинолит, эпидот, сфен), которые, сочетаясь в различных соотношениях, образуют разнообразные породы – от пренит-хлоритовых до диопсид-гранат-пренит-хлоритовых. Родингиты рассекаются прожилками цеолитов, преимущественно анальцима. С исходными породами они связаны постепенными переходами.

Исходные породы можно назвать альбитизированным роговообманковым габбро (см. табл. 1). Они состоят из обыкновенной роговой обманки ($N_g = 1,656$, $N_m = 1,645$; $N_p = 1,635$; $N_g - N_p = 0,021$) и альбита двух генераций ($N_g = 1,535$; $N_p = 1,526$) (рис. 7). Ранний альбит серицитизированный, поздний – свежего облика. Два типа альбитов хорошо различимы на снимках, снятых в рентгеновском излучении (рис. 8). Прожилки и различного рода полости в брекчированных зонах исходных пород выполнены альбитом свежего облика.

Зерна обыкновенной роговой обманки в краевых частях разрушаются. При этом выносятся Na, Al, Ti, Mg и образуется игольчатый актинолит ($N_g = 1,645$; $N_m = 1,629$; $N_p = 1,622$), что иллюстрируется кривыми изменения состава по профилю микрозондирования (рис. 9).

Для серпентинитов приконтактных зон характерно позднее избирательное развитие по серпентину бесцветного магнезиального ($\approx 25\% \text{MgO}$) хлорита ($N_m = 1,569$). В них выявлены неправильной формы и линзовидные тела, состоящие из диопсида, который также замещается бесцветным хлоритом. Серпентиниты и диопсидиты рассекаются тонкими прожилками анальцима.

Рассмотрение геологической обстановки проявления цеолитов в сочетании с данными о составе и строении контактово-реакционных слоев приводит к выводу о том, что образование цеолитов происходило в завершающую стадию

формирования родингитов и было связано с проявлением контактово-инфильтрационного метасоматоза в тектонически ослабленной трещиноватой зоне, где облегчалось движение минералообразующих растворов и где была возможна крайняя степень замещения исходных пород с образованием мономинеральных видов [Коржинский, 1955].

Источниками компонентов, необходимых для формирования цеолитов, служили исходные для метасоматических замещений роговообманковые габбро. Эти породы до родингитизации и, по-видимому, до изменения их первоначального структурного положения подвергались воздействию щелочных гидротермальных растворов, связанных со "спилитовым" метаморфизмом пород офиолитового комплекса [Coleman, 1977]. С этим воздействием, помимо амфиболизации и альбитизации габброидов, связано образование альбититов со щелочными амфиболами из группы кроссит-родусит в наиболее проницаемых участках на границе разнородных типов пород [Леснов и др., 1976]. В менее проницаемых слоях альбит-актинолитовых пород, перекрывающих габброиды, встречаются голубые щелочные амфиболы по периферии игольчатого актинолита.

Ранее Р.М. Юрковой [1977] было показано, что родингиты п-ова Шмидта формируются в условиях тектонического сжатия при изменении температуры минералообразующих растворов от 700–580 до 350–150°C. При этом в позднюю стадию с понижением температуры образуются ассоциации, более богатые водой, в том числе цеолиты. Процесс формирования цеолитовых слоев представляется в следующем виде. Возникающие при родингитизации минералы с высоким химическим потенциалом Са обусловили повышение щелочности метаморфизующих растворов. У контакта с серпентинитами, богатыми MgO и бедными Al_2O_3 и служившими своего рода экраном (покрышкой), происходило увеличение концентрации и химического потенциала SiO_2 , извлекаемого в процессе метасоматической десиликации исходных пород, и одновременно, как уже отмечалось, повышался коэффициент активности Na_2O . В этом случае создавались условия, благоприятные для образования высококремнеземистого чисто натриевого цеолита. Предпочтительное формирование анальцима – минерала с большой плотностью каркаса (1,85) – было, очевидно, связано и с повышенным давлением, которое можно предполагать в условиях тектонического вывода офиолитов в эвгеосинклинальную область. Одновременно с анальцимом шло осаждение магнетита. Это также поздний и низкотемпературный процесс, протекающий при осаждающем воздействии высокомагнезиальных контактирующих пород (серпентинитов).

Во внутренних зонах контактных слоев в связи с отставанием выноса Al_2O_3 относительно SiO_2 , что характерно для метасоматической десиликации, отношение молей Al/Si было более высоким. Это обусловило предпочтительное формирование натролита. В дальнейшем при нарастании с течением времени химического потенциала SiO_2 в растворах происходило растворение ранее сформированного натролита и замещение его хорошо образованными кристаллами анальцима, для которого характерно более высокое отношение SiO_2/Al_2O_3 (≈ 5), чем в слое непосредственно на контакте с серпентинитами (рис. 10). По данным Э.Э. Сендерова и Н.И. Хитарова [1970], такой анальцим может кристаллизоваться в гидротермальных условиях при температурах вплоть до 300–400°C.

Трещины и брекчированные зоны малоизмененных исходных пород (из которых при растворении роговой обманки и "старого" альбита – первая генерация, возможно, было дополнительное поступление SiO_2 и Al_2O_3 и вследствие этого локальное повышение концентрации этих компонентов в циркулирующих растворах) выполнялись альбитом, в то время как в десицированных родингитах – анальцимом.

K_2O , извлекаемый из серицитизированных альбитов исходных пород, связывался в цеолитовых слоях в минеральные соединения с Al_2O_3 и SiO_2 (мусковит и предполагаемый калиевый цеолит). Для микровключений гранатов, захва-

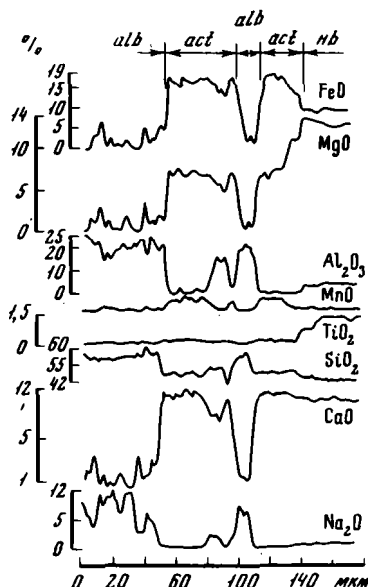
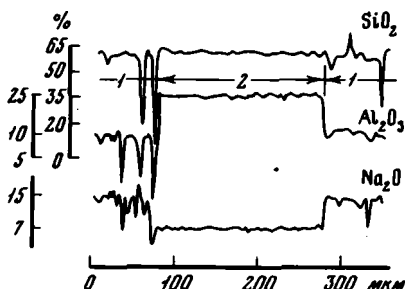


Рис. 10. Кривые изменения состава цеолитов по профилю микрозондирования

Область пересечения профилем: 1 — анальцита, 2 — натролита

Рис. 9. Кривая изменения состава по профилю микрозондирования в альбитизированном роговообманковом габбро. Микроанализатор MS-46 при $E_0 = 15$ кВ, $i = 60$ нА; область пересечения профилем: nb — обыкновенной роговой обманки, act — иглолок актинолита, alb — альбита



ченных цеолитообразующими растворами, наблюдается одновременное с образованием анальцита наращивание наружного слоя железо-магниевого граната (рис. 11). Образование гранатов пиральспитового типа может указывать на существование высоких давлений при кристаллизации анальцита.

Температура формирования цеолитов оценивается нижним интервалом образования родингитов в $350-150^{\circ}\text{C}$, что согласуется с данными о высокотемпературном генезисе анальцита исходя из его структурной упорядоченности.

Надо полагать, что при выводе тектонической пластины офиолитов в эвгеосинклинальную область зоны контакта блоков разнородных пород были наиболее нарушенными и, следовательно, проницаемыми для восходящих прогретых вод. Судя по содержанию ионов хлора, определяемого с помощью микроанализатора в новообразованных актинолитовых роговых обманках, первоначально это могли быть агрессивные хлорные воды.

Наиболее активное воздействие циркулирующие воды оказывали на породы, залегающие в зоне контакта с серпентинитами, служившими своего рода экраном для катионов K, Na, Si, Al, Fe как в физическом (покрышка), так и в химическом (контрастный состав и каталитическое воздействие) смысле. Преобразованию подвергались габброиды, ранее метасоматически измененные в более глубоких горизонтах земной коры (амфиболитизированные и альбитизированные габбро, родингиты).

В контактной зоне происходили дальнейшие преемственные метасоматические изменения габброидов и серпентинитов в условиях понижающейся температуры и воздействия прогретых вод, приведшие к образованию последовательно зональных (в зависимости от смены физико-химических условий) контактово-реакционных слоев. Температура определяется в $150-350^{\circ}\text{C}$. Включения железо-магниевого новообразованных гранатов в анальците позволяют предполагать существование в этот период высоких давлений.

- Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов. – В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
- Леснов Ф.П., Агафонов Л.В., Кузнецова И.К. Щелочной амфибол группы кроссит-родусит из альбититов Южно-Шмидтовского гипербазитового массива. – Труды Ин-та геол. и геофиз., 1976, вып. 305.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.
- Юркова Р.М. Родингиты офиолитового комплекса полуострова Шмидта (Северный Сахалин). – Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 2.
- Coleman R.G. Emplacement and metamorphism of ophiolites. – Rend. Soc. ital. miner. e petrol., 1977, vol. 33 (1).

УДК 549.674.3:553.22.065(574.21)

А.Д. КОРОБОВ, В.Н. КРАСНОВА

ЦЕОЛИТЫ ИЗ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПОРОД УБАГАНСКОЙ СТРУКТУРНО-ФОРМАЦИОННОЙ ЗОНЫ (КУСТАНАЙСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Убаганская структурно-формационная зона расположена в пределах Урало-Сибирской эпигерцинской платформы в зоне сочленения разновозрастных складчатых систем Центрального Казахстана и Южного Урала. Здесь развиты покровы базальтов и продукты кислого вулканизма предположительно пермо-триасового возраста. Кислые вулканиды (туфы, игнимбриты, перлиты, липариты) слагают вулканические постройки центрального типа, тяготеющие к зоне глубинного субмеридионального разлома и оперяющим его тектоническим трещинам. В этой зоне имеется ряд месторождений и проявлений бентонитовых глин – Верховое, Южное, Западно-Кушмурунское, Юльевское и др. Эти месторождения рассматривались как продукты поверхностного выветривания [Загородных, Наумов, 1970; Башлев, Лепилов, 1972; Эйриш и др., 1973; и др.]. В процессе разведки появился новый фактический материал, позволяющий по-иному рассматривать генезис этих бентонитов [Коробов, 1978].

Месторождения локализованы в кислых вулканидах вблизи глубинного разлома. Большие поля игнимбритов и широкое развитие перлитов свидетельствуют о близповерхностном или наземном характере кислого вулканизма. Кислые вулканиды в разной мере изменены под воздействием гидротерм с образованием определенной зональности. Особенно интенсивная проработка отмечается в зонах повышенной проницаемости – трещиноватых и обломочных породах. Вблизи глубинного разлома, являющегося подводящим каналом и зоной разгрузки гидротерм, на месторождении Южное скважины вскрыли следующий разрез (рис. 1).

1. На глубине 74,2 м (скв. 245) вскрыты пропилитизированные эффузивы, где вторичные изменения привели к широкому замещению первичных минералов альбитом, кварцем, хлоритом, актинолитом (реже эпидотом).

2. В интервале 128,2–132 м (скв. 414, 377) развиты пирокласты и лавы липаритового состава, претерпевшие кремнево-щелочной метасоматоз. Оплавленные фенокристы первичных минералов – полевого шпата и биотита – замещаются мозаичным кварцем и адуляром. Нередко наблюдается полосчатое чередование агрегатов ксеноморфного кварца, калиевого полевого шпата и гематита. Стекловатая основная масса перекристаллизовывается с образованием микропиклобластовой и микросферолитовой структур с участками гранобластовой структуры.

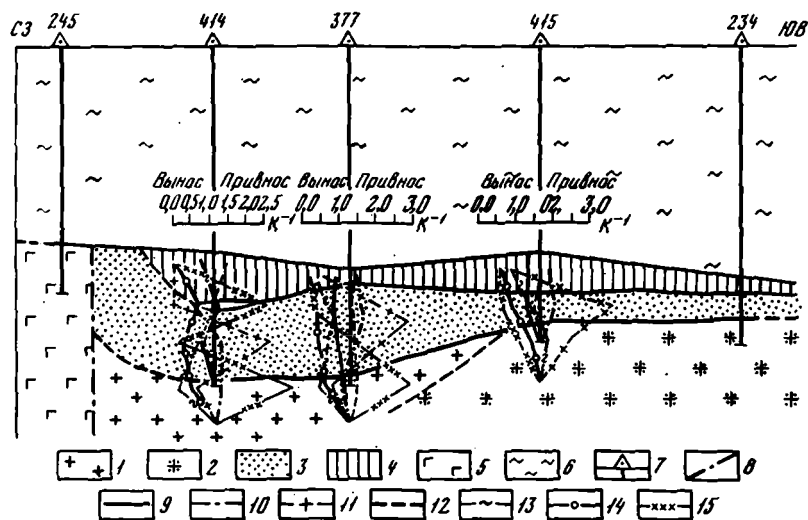


Рис. 1. Метасоматическая зональность месторождения бентонитовых глин Южное

1 - зона кремниво-щелочного метасоматоза; 2 - частично аргиллитизированные (монтмориллонитизированные) кислые вулканиты; 3 - зона гидротермальных аргиллитов (продуктивный горизонт бентонитовых глин); 4 - зона низкотемпературного кислотного выщелачивания; 5 - пропилитизированные базальты; 6 - мел-четвертичные рыхлые отложения; 7 - скважина колонкового бурения и ее номер; 8 - тектоническое нарушение; коэффициенты подвижности элементов (пересчет по методу Б.М. Михайлова, 1958 г.) - K^{-1} ; 9 - SiO_2 , 10 - $Fe_2O_3 + FeO$, 11 - MgO , 12 - Al_2O_3 , 13 - CaO , 14 - Na_2O , 15 - K_2O

В этой зоне отмечается появление цеолитов типа гейландита. Кристаллы последнего призматические и пластинчатые размером 0,01-0,1 мм, иногда с полисинтетическими двойниками или сфероидальные (рис. 2)¹. Гейландит подтвержден рентгеноструктурными исследованиями (рефлексы с $d = 8,84-8,97$; $3,88$ Å и др.; аналитик Н.П. Чаплынская) и измерением показателей преломления ($Ng = 1,503$; $Np = 1,497$; $Ng-Np = 0,006$). На некоторых участках породы изобилуют мелкими секущими прожилками мощностью 1-2 мм, выполненными цеолитами, кварцем и адуляром. В шлифах часто наблюдается обрастание фенокристов кварца агрегатом новообразованного кварца, гейландита и адуляра (рис. 3).

Количество цеолитов составляет 5-10% в низах разреза и постепенно увеличивается в верхней части этой зоны (предположительно до 15-20%). Нередко видно, что адуляр замещается цеолитами с сохранением формы первого. Вероятно, в верхней части рассматриваемой зоны состав цеолитов несколько иной. В пределах этой зоны адуляр и цеолиты часто мутные от процессов пелитизации.

3. Гипсометрически выше в метасоматитах начинает появляться монтмориллонит, роль которого резко возрастает вверх по разрезу (интервал глубин 91,2-128,2 м). В нижней части разреза вместе с монтмориллонитом содержатся кварц, адуляр и цеолиты, которые затем полностью исчезают. Глины белые, светло- и зеленовато-серые, светло-розовые, вишневые и пятнистые породы; часто восковидные, жирные на ощупь. Во влажном состоянии они пластичные и вязкие, при высыхании легко рассыпаются. Часто в них можно видеть реликтовую структуру и текстуру исходных пород.

¹ Рис. 2-5 см. в конце книги.

Монтмориллонит находится в тесной парагенетической связи с низкотемпературным кристобалитом и примесью каолинита. Состав бентонитовых глин (в %): монтмориллонит 60–70, кристобалит 17–30 и цеолиты 5–10.

Цеолиты этой зоны представлены клиноптилолитом, который устанавливается по наличию рефлексов с $d = 8,84$ – $8,97$; $3,88 \text{ \AA}$ и др., по эндотермическим останкам в интервалах 150 и 255°C и по оптическим данным ($N_g = 1,504$; $N_m = 1,501$; $N_g - N_m = 0,003$). Кристаллы очень мелкие, со слабым двупреломлением, образуют пластинчатые или зернистые агрегаты (рис. 4). В шлифах часто можно наблюдать кайму микрокристаллического цеолита в обломках аргиллитизированной кислой пирокластике (рис. 5). Местами в бентонитовых глинах встречаются изометричные шестигранные кристаллы шабазита ($N_g = 1,490$; $N_m = 1,478$; $N_g - N_m = 0,012$).

Развитие цеолитов в этой зоне фиксируется в интерстициях монтмориллонита или по контракционным трещинам, что хорошо видно в скрешенных шлифах.

4. Гипсометрически выше (с глубины 101,3 м) монтмориллонитовые глины переходят в породы, состоящие из лапчатого и глобулярного кварца с примесью каолинита и гидрослюда. Эта зона развита не повсеместно, иногда она выпадает.

Описанная зональность установлена в разрезах многих скважин. Здесь четко выделяются зоны пропилитизации, кремниево-щелочного метасоматоза, аргиллитизации и кислотного выщелачивания. Возникновение метасоматической зональности обусловлено вскипанием и дегазацией перегретых вод, обогащенных H_2S и CO_2 , с одной стороны, и конденсацией гидротермального пара с последующим окислением вторичных растворов в приповерхностных условиях – с другой.

Для каждой зоны характерны свои парагенетические ассоциации эпимагматических минералов:

зона пропилитизации – альбит + хлорит + (эпидот) + актинолит;

зона кремниево-щелочного метасоматоза – калиевый полевой шпат (адуляр) + кварц + цеолит + (гематит);

зона аргиллитизации – цеолит + каолинит + монтмориллонит + кристобалит;

зона низкотемпературного кислотного выщелачивания – кварц + (халседон) + каолинит + (гидрослюда).

Положение цеолитов в разрезе достаточно определенное. Они появляются в зоне кремниево-щелочного метасоматоза, причем в наибольшем количестве отмечаются в верхах этой зоны. Они обнаруживаются повсеместно и в продуктах аргиллитизации, особенно в нижних частях разреза. При переходе из одной зоны в другую отмечается изменение состава цеолитов. По предварительным данным, здесь содержатся гейландит, клиноптилолит и шабазит.

Появление цеолитов в зоне монтмориллонитизации наряду с другими признаками (связь с кислыми вулканическими постройками, приуроченность к определенному типу пирокластике и перлитам, близость к глубинному разлому и т.д.) еще раз подтверждает гидротермальную природу бентонитов, а замещение цеолитов карбонатами или монтмориллонитом позволяет восстановить эволюцию гидротермального процесса.

В табл. 1 приведены химические анализы пород из различных зон и их объемная плотность. Петрохимические пересчеты по методу Б.М. Михайлова [1958] отражают поведение породообразующих элементов в процессе метасоматических преобразований (см. рис. 1). В частности, по сравнению с исходными породами в зоне кремниево-щелочного метасоматоза резко увеличивается содержание К. Это объясняется ошелачиванием растворов в зоне вскипания, что сопровождается повышением потенциала K_2O . В свою очередь, это приводит к выносу многих породообразующих элементов при относительно стабильном поведении Al_2O_3 и локальном перераспределении SiO_2 (см. рис. 1).

Минеральный и химический состав пород зоны аргиллитизации позволяет считать, что они образовались под воздействием слабокислых углекислых растворов в окислительной обстановке небольших глубин. Формирование монт-

Таблица 1

Химический состав (вес. %) и объемная плотность (г/см³) пород месторождения Южное

№ п/п	№ обр.	Глубина отбора, м	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO
1	415-1	84,0	71,94	15,92	0,30	0,58	2,19
2	415-2	95,5	67,02	18,51	0,36	0,56	3,04
3	377-1	87,9	71,06	17,36	0,39	0,69	2,54
4	414-1	80,3	62,18	26,76	0,16	0,13	0,56
5	414-2	89,0	61,62	24,10	0,21	0,60	1,41
6	415-6	98,0	71,30	14,78	0,33	3,53	0,21
7	377-3	99,0	62,88	21,23	0,49	3,78	0,21
8	377-5	109,1	51,06	29,56	0,62	5,28	0,21
9	377-6	121,3	68,78	18,07	0,33	2,18	0,14
10	377-7	125,6	66,48	18,36	0,45	2,44	0,21
11	377-8	127,2	71,18	14,49	0,33	3,53	0,21
12	414-6	106,8	79,96	9,18	0,13	2,69	0,28
13	414-7	120,8	75,58	11,93	0,21	3,37	0,28
14	414-8	121,0	50,86	31,02	0,62	4,54	0,42
15	414-9	121,7	62,30	24,73	0,42	2,20	0,42
16	415-7	110,6	74,64	12,19	0,27	1,54	0,42
17	437-2	121,6	65,00	15,66	0,60	3,06	0,70
18	437-3	124,4	66,78	13,89	0,56	3,39	0,86
19	377-9	128,4	70,80	14,63	0,34	1,36	0,28
20	414-10	130,3	72,56	13,38	0,21	1,23	0,85
21	395-9	146,4	78,04	10,76	0,21	1,62	0,49
22	414-5	100,0	77,82	10,51	0,39	0,37	0,56
23	415-8	113,0	72,98	11,91	0,27	1,05	0,71
24	437-1	117,8	67,98	14,44	0,62	2,96	0,79
25	234-5	137,7	65,92	14,46	0,59	3,05	0,57

Примечание. 1-5 - продукты кислотного выщелачивания; 6-15 - гидротермальные аргиллиты (бентонитовые глины); 16-18 - частично аргиллитизированные (монтмориллонитизи-

мориллонитовых глин сопровождалось увеличением концентрации Mg в 2-3 раза, а большинство порообразующих элементов сохраняли тенденцию к выносу, исключая Fe, для которого характерен переход из закисной формы в окисную с сохранением суммарного количества.

Зона низкотемпературного кислотного выщелачивания формируется при воздействии слабосульфатных растворов, образовавшихся на завершающих этапах гидротермального процесса при окислении H₂S. Для этой зоны характерно увеличение содержания SiO₂, некоторое обогащение K и вынос большинства других компонентов. Границы между отдельными зонами в процессе гидротермального перерождения не оставались постоянными. Мощности зон явились функциями многих переменных, в том числе степени нагретости и состава гидротермальных растворов, проницаемости прорабатываемых пород, их химического состава, структурных и текстурных особенностей, изменения уровня температуры, давления и многих других причин.

Все это нашло отражение в неравномерном распределении отдельных минералов внутри зон, неоднородной проработке пород, выпадении отдельных членов метасоматического ряда, невыдержанности мощностей различных зон и т.д.

Каждая из рассматриваемых зон характеризуется определенным содержанием микроэлементов (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что кремнево-щелочной метасоматоз сопровождается накоплением Zn, Cu и Pb, а гидротермальная аргиллизация (бентонитовые глины) приводит к росту концентрации Ba и В. Для продуктов сернокислотного выщелачивания характерны самые низкие содержания этих элементов, кроме В, обнаруживающего тенденцию накапливаться и там. Cu, Zn и Pb в кремнево-щелочных метасоматитах присутствуют в форме сульфидов. Обога-

MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	П.п.п.	Сумма	Плотность
0,05	0,27	0,20	0,34	Следы	7,82	99,61	1,464
0,19	0,27	0,20	0,34	"	8,98	99,47	1,569
0,20	0,14	0,20	0,30	"	7,66	100,54	1,489
0,03	0,41	0,48	0,22	"	9,71	100,64	1,467
0,10	0,82	-	0,28	0,24	10,28	99,66	1,282
0,01	0,96	1,68	0,85	0,41	5,32	99,38	1,319
0,03	0,82	1,88	1,09	0,46	7,55	100,42	1,389
0,04	0,55	0,59	0,57	0,36	11,45	100,29	1,255
0,03	0,55	0,99	0,77	1,21	6,41	99,46	1,261
0,10	0,69	1,48	0,86	1,40	5,74	100,21	1,421
0,10	0,69	1,38	1,13	2,27	4,13	99,44	1,548
Следы	0,82	1,18	0,75	0,34	4,16	99,50	1,229
0,06	0,82	1,97	0,67	0,24	4,44	99,57	1,425
0,04	0,55	0,39	0,36	0,24	11,62	100,66	1,352
0,01	0,27	0,79	0,55	0,43	8,34	100,46	1,311
0,05	1,10	0,79	2,18	1,45	5,01	99,64	1,954
0,04	2,58	1,76	2,32	2,60	5,47	99,79	1,845
0,03	2,01	2,27	1,73	2,05	5,78	99,35	1,816
0,04	0,27	0,20	1,32	8,90	1,63	99,77	1,862
0,05	0,27	0,20	1,35	8,78	0,66	99,54	2,171
0,07	0,27	0,10	0,84	6,42	1,22	100,04	2,213
0,04	0,81	-	1,85	7,04	1,19	100,58	2,192
0,09	0,82	0,39	3,24	3,06	4,82	99,34	2,136
0,04	1,72	0,82	3,29	3,23	4,67	100,56	2,094
0,03	2,29	0,62	3,19	3,88	5,62	100,22	2,193

рованные) кислые вулканы; 19-22 - кремнево-щелочные метасоматиты; 23-25 - неизменные перлиты и кислый пирокластический материал.

шение этой зоны металлами происходит, видимо, в силу нарушения равновесия рудных компонентов с раствором, который распадается здесь при вскипании и дегазации на ионосолевую и газовую составляющие. Ва образует собственный минерал - барит ($Nr = 1,637$; $Nm = 1,640$; $Ng = 1,649$). Последний встречается в бентонитовых глинах в виде прозрачных или пелитизированных неправильных призматических или таблитчатых зерен. Кроме того, не исключено, что Ва может входить в структуру цеолитов и, таким образом, там накапливаться.

По характеру описанная зональность месторождения бентонитовых глин Южное и наблюдаемые там минеральные парагенезисы, петрохимические особенности и поведение микроэлементов вполне сопоставимы с зонами гидротермального изменения пород в областях современного вулканизма [Набоко, 1966; Главатских, 1974; Ерошев-Шак, Набоко, 1977] и в районах с палеовулканическим режимом [Блох, 1959; Макаров, Супрычев, 1963; Лордкипанидзе, 1965; Гугушвили, 1974; Лебединский, Кириченко, 1975; Мухина, Ломоносова, 1976; Авакян, 1977].

Изложенное позволяет сделать следующие выводы.

1. Месторождения бентонитовых глин Убаганской структурно-формационной зоны (в том числе Верховое и Южное) являются продуктами гидротермальной деятельности и отвечают зоне аргиллитизации. Установленная здесь метасоматическая зональность аналогична таковой в других регионах (Камчатка, Кавказ, Закарпатье и др.).

2. Широко развитые здесь цеолиты имеют определенное положение в продуктах метасоматического изменения (кремнево-щелочных метасоматитах и гидротермальных аргиллитах). Изучение состава этих минералов позволит точнее восстановить эволюцию гидротермального процесса.

Таблица 2

Среднее содержание микроэлементов в породах месторождения Южное (%)

Исходная порода	Число наблюдений	Pb	Cu	Zn	Ti	Ba	B
Продукты кислотного выщелачивания	37	0,0007	0,001	0,008	0,130	0,0005	0,0007
Гидротермальные аргиллиты (бentonитовые глины)	76	0,004	0,008	0,03	0,28	0,09	0,0008
Кремнево-щелочные метасоматиты	32	0,006	0,1	0,13	0,185	0,000	0,0005
Неизмененные перлиты и кислый пирокластический материал	24	0,002	0,05	0,027	0,355	0,006	0,0003

3. Выявление гидротермальной природы монтмориллонитовых глин позволяет по-иному оценить перспективы Убаганской зоны не только на бентониты, но и на цеолиты. Кроме того, на этой территории возможно обнаружение полиметаллов в пропилитизированных породах.

Литература

- Авакян Г.С. Бентониты в верхнемеловых отложениях Северной Армении. Ереван: Ай-стан, 1977.
- Башлев А.И., Лепилов А.Н. Глины Кустанайской области как бентонитовое сырье для окомкования железорудных окатышей. - В кн.: Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве. М.: Недра, 1972.
- Блох А.И. Бентонитовые глины в Забайкалье. - Докл. АН СССР, 1959, т.128, № 5.
- Главатских С.Ф. Распространение фаций гидротермально-измененных пород. - В кн.: Вулканизм, гидротермальный процесс и рудообразование. М.: Недра, 1974.
- Гугушвили В.И. Щелочные метасоматиты и гидротермальные аргиллиты Гурии (Грузинская ССР). - Труды Геол. ин-та АН ГССР, 1974, вып. 44.
- Ерошев-Шак В.А., Набоко С.И. Формирование глинистых минералов при низкотемпературном гидротермальном процессе (на примере кальдеры Узон). - В кн.: Гидротермальный процесс в областях тектоно-магматической активности. М.: Наука, 1977.
- Загородных В.Н., Наумов А.И. Бентонитовые глины Тургайского прогиба и их промышленная оценка. - В кн.: Исследование и использование глин и глинистых минералов. Алма-Ата, 1970.
- Коробов А.Д. Бентонитовые глины месторождения Южное (происхождение и состав). Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1978.
- Лебединский В.И., Кириченко Л.П. Бентонитовые глины Закарпатского прогиба. - Сов. геол., 1975, № 7.
- Лордкипандзе М.Б. Поствулканическая метасоматическая зональность в трахитовой свите Северной Гурии и Имеретии. - Изв. Геол. о-ва Грузии, 1965, т. 4, № 1.
- Макаров Н.Н., Супрычев В.А. Об эпимагматическом монтмориллоните из туфобрекчии палеолипарита на Карадаге (Крым). - Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 1.
- Михайлов Б.М. Некоторые вопросы геохимии древней коры выветривания. - В кн.: Материалы совещания во Львове по исследованию и использованию глин. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1958.
- Мухина А.М., Ломоносова Т.К. Гидротермальная природа монтмориллонитовых глин бассейна р.Нижней Тунгуски (Сибирская платформа). - Геол. и геофиз., 1976, № 7.
- Набоко С.И. Метасоматизм пород и вертикальная зональность в областях современного магмопроявления. - В кн.: Метасоматические изменения боковых пород и их роль в рудообразовании. М.: Недра, 1966.
- Эйриш М.В., Двореченская А.А., Бацко Р.С., Полканова Е.В. Анализ минералогического состава и физико-химических свойств бентонитовых глин Наурзумского месторождения. - В кн.: Информационный сборник научно-исследовательских работ, 1972 г. Алма-Ата, 1973.

ТУНГУССКАЯ ЦЕОЛИТОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ

В пределах Сибири цеолитовая минерализация установлена в различных по составу формациях разного возраста (начиная с девона по четвертичный период включительно), однако основные скопления цеолитов связывались до последнего времени с миндалекаменными зонами базальтовых покровов триаса Сибирской платформы. Эти цеолиты не привлекали к себе сколько-нибудь серьезного внимания, так как относились к эндогенным, малокремнистым образованиям, не находящим пока применения в промышленности. К тому же их добыча из монолитных пород представляет большие трудности [Михайлов, Кри-
нари, 1970].

Проведенное в последние годы специализированное изучение триасовых образований Сибирской платформы [Будников и др., 1977] показало, что наряду с несомненно эндогенными проявлениями цеолитов, связанными с базальтами, здесь широко распространены цеолиты, приуроченные к подстилающим базальтовым туфам. При этом как в миндалекаменных зонах лавовых покровов, так и в туфах установлены разнообразные минеральные виды цеолитов, начиная от малокремнистых (натролит, анальцит) до высококремнистых (морденит, десмин), включая многие переходные разновидности. В настоящее время вполне определенно можно говорить о двух типах цеолитовой минерализации в рассматриваемой формации.

Первый тип давно известен и, как уже отмечалось выше, связан с миндалекаменными зонами базальтов. Мощность базальтов в среднем составляет 1200 м. Они широко распространены в северных и частично центральных районах Тунгусской синеклизы. Площадь распространения базальтов оценивается примерно в 350 тыс. км². Базальтовая толща сложена большим количеством покровов, значительная часть которых венчается миндалекаменными зонами. Так, в разрезе хонна-макитской свиты плато Исян в бассейне р. Северной, представленной в основном пойкилофитовыми базальтами мощностью до 250 м (материалы В.М. Лебедева), установлено 23 миндалекаменные зоны, составляющие в общей сложности четвертую часть разреза свиты. Количество пустот в этих зонах нередко превышает 50% от общего объема, причем на 40–50% они выполнены цеолитами и сопутствующими им минералами. Мощность миндалекаменных зон колеблется в широких пределах: от 0,6 до 15,0 м. Общая их мощность оценивается в 300 м. В миндалекаменных зонах установлены все основные минеральные типы цеолитов, среди которых наиболее распространенными являются гейландит, десмин, морденит, ломонтит, натролит.

Более обширные пространства занимают цеолиты, относящиеся к диагенетическому типу (по классификации А.С. Михайлова). Они связаны с туфогенными и туфогенно-осадочными отложениями триаса. На цеолиты в туфах Тунгусской синеклизы никто не обращал сколько-нибудь серьезного внимания, хотя они отмечались при изучении туфов под микроскопом, а также при исследовании их рентгеновским и термическим методами. Наибольший интерес в этом плане представляют собой отложения корвунчанской свиты нижнего триаса Тунгусской синеклизы, мощность которой составляет в среднем 500 м. В центральных районах синеклизы (среднее течение р. Нижней Тунгуски) цеолитовая минерализация приурочена к среднему и мелкообломочным туфам, содержание цеолитов в которых изменяется от 10 до 40% (в среднем 20–25%). В туфах Тунгусской синеклизы установлены морденит, гейландит, десмин, ломонтит, шабазит, натролит, томсонит, мезолит, анальцит, т.е. по существу все многообразие природных цеолитов как низко-, так и высококремнистых.

О генезисе цеолитов корвунчанской свиты можно судить достаточно уверенно, исходя из анализа общей палеогеографической обстановки формирования осадков, а также на основании детальных исследований самих цеолитов. Установление в породах в ряде разрезов крупной горизонтальной и пологоволнистой слоистости, отчетливой сортировки обломочного материала [Будников и др., 1967], присутствие многочисленных горизонтов, содержащих фауну пелеципод, остракод, эстерий, ихтиофауну, указывают на водно-осадочный генезис туфогенных осадков, на их накопление в крупном бассейне. Цеолиты присутствуют в том или ином количестве во всех без исключения разностях пород по всему разрезу корвунчанской свиты. Они развиваются, как правило, по вулканическому стеклу и полевым шпатам, выполняют поры и пустоты в породах [Будников, Сысолова, 1978]. Их вторичное происхождение не вызывает сомнения.

Цеолиты в туфогенно-осадочной толще Тунгусской синеклизы возникли за счет переработки туфового материала, накопившегося в крупном бассейне. Этот вывод имеет принципиальное значение, так как именно к данному типу относится большинство промышленных месторождений цеолитов в США, Японии, Восточной Африке, СССР. Таким образом, намечаются контуры новой цеолитоносной провинции в Сибири, по площади и содержанию цеолитов в породах соизмеримой с такими провинциями, как Восточно-Уральская и Ленская. Эта провинция, названная нами Тунгусской, располагается в северо-западной части Сибирской платформы в бассейнах Енисея, Котуя и Вилюя. Она занимает площадь более 1 млн. км². В структурном отношении рассматриваемая территория представляет собой крупнейшую на Евразийском континенте платформенную депрессионную структуру (Тунгусская синеклиза), выполненную осадками верхнего палеозоя и нижнего мезозоя. В пределах Тунгусской цеолитоносной провинции, помимо уже известных скоплений цеолитов эндогенного (постмагматического) генезиса, связанных с базальтами, вполне возможно открытие месторождений диагенетического типа, представляющих наибольший интерес. Объектом для поисков такого типа месторождений должны явиться туфогенные и туфогенно-осадочные образования нижнего триаса. В последние годы в ряде районов Тунгусской синеклизы в пределах развития туфогенных пород (бассейны рек Подкаменной Тунгуски, Иритки и др.) геологами Красноярского геологического управления, СНИИГТИМСа и других организаций выявлены линейные зоны "отбеленных" туфов протяженностью в несколько километров. В этих зонах содержание цеолитов нередко достигает 50-70%, что, скорее всего, связано с наложенными гидротермальными процессами. Таким образом, в пределах Тунгусской провинции возможно также открытие цеолитов гидротермального генезиса.

Все изложенное дает основание поставить вопрос о необходимости изучения Тунгусской цеолитоносной провинции и в первую очередь той части разреза, которая сложена туфогенно-осадочными образованиями нижнего триаса. Следует изучить состав туфогенных образований в разных фациальных зонах и соответственно минеральный состав цеолитов, что позволит выяснить их генезис и подойти к промышленной оценке их значимости. Параллельно должны быть проведены исследования по установлению адсорбционных, ионообменных и каталитических свойств различных классов цеолитов.

Уже сейчас можно говорить об использовании цеолитов в качестве вяжущего материала. Еще в 30-х годах один из видных исследователей Тунгусского угленосного бассейна Л.М. Шорохов указывал на их цементирующие свойства. Он писал [Шорохов, 1974], что надо еще обратить внимание на глинисто-известковые песчаники и брекчии, которые в некоторых местах отличаются естественными цементными свойствами. Поверхность некоторых осыпей из таких пород в сухую погоду после дождей с большим трудом пробивается даже молотком. К этому следует добавить, что во время дождей монолитно спаянные осыпи превращаются в щебенку, погруженную в глинистое месиво, напоминающее цементный раствор, что мы неоднократно наблюдали в бассейне среднего течения р. Нижней Тунгуски. Уместно отметить, что на-

личие обогащенных цеолитовым компонентом туфов позволяет в Италии использовать их не только при производстве пуццоланового цемента, создания ионообменных мембран, но и употреблять в химической промышленности в качестве катализаторов или веществоносителей [Riccardo, 1974]. Такое относительно широкое применение нашли туфы, в которых цеолиты рассеяны в основной массе и нередко улавливаются лишь при достаточно тонких исследованиях.

Думается, что имеет смысл изучить цеолитсодержащие туфы Тунгусской провинции с точки зрения их возможного использования в качестве добавки к химическим удобрениям, обеспечивающей условия кондиционирования почв, как это в широких масштабах осуществляется в Японии [Minato, Utada, 1969].

Самостоятельной проблемой является получение алюминия из туфов Тунгусской синеклизы. Принципиальная возможность постановки этого вопроса заключается в том, что кислотная обработка относительно малокремнистых разновидностей природных цеолитов приводит к их деалюминированию [Бетехтин, 1950; Богданова, Белицкий, 1968]. Этот процесс протекает достаточно эффективно даже в слабокислых средах. К тому же при такой обработке из кристаллической решетки цеолитов выводится большая часть атомов алюминия без разрушения самого каркаса минерала.

В химической лаборатории СНИИГТИМСа были поставлены опыты по деалюминированию тунгусских цеолитсодержащих туфов [Будников и др., 1977]. В связи с тем, что многие разновидности цеолитов в туфах малокремнистые и высокоглиноземистые, оказалось, что все они достаточно свободно отдают в раствор алюминий. Было проверено также, как влияет изменение различных факторов (степень концентрации кислоты, продолжительность обработки проб кислотой) на полноту извлечения алюминия. Оказалось, что перевод алюминия в раствор при обработке тунгусских цеолитизированных туфов кислотой протекает весьма эффективно: в течение 5 мин при концентрации кислоты 1,85 в раствор поступает почти весь цеолитный алюминий. Повышение концентрации кислоты, как и увеличение продолжительности опыта, принципиально ничего не меняет: уже при действии слабо подкисленного раствора алюминий мгновенно поступает в раствор. Важным моментом здесь является расхождение путей глинозема и кремнезема при обработке проб кислотой. Глинозем уходит в раствор, тогда как кремнезем выпадает в виде хлопьев в иловатом осадке. Вопрос об использовании цеолитов в качестве сырья для получения алюминия не является новым. Попытки извлечения алюминия из цеолитизированных туфов предпринимались, и безуспешно. Так, в Италии в 30-е годы работал завод по производству глинозема, используя в качестве сырья лейциты Везувия. В последнее время в связи с большим спросом на алюминий вновь предлагается провести исследования в этом плане, причем речь идет об использовании вулканических пород с содержанием лейцитов в количестве 20–30%. Проблема извлечения алюминия из цеолитов, несомненно, сложна и не может быть решена в ближайшее время, но постановка ее вполне правомочна.

Литература

- Бетехтин А.Б. Минералогия. М.: Госгеолтехиздат, 1950.
Богданова В.И., Белицкий И.А. Устойчивость природных цеолитов в соляной кислоте. – Геол. и геофиз., 1968, № 4.
Будников В.И., Байбародских Н.И., Лебедев В.М., Хомченко А.В. Литология нижнетриасовых отложений бассейна среднего течения р. Нижней Тунгуски. – В кн.: Литология Сибири. Новосибирск, 1967. (Труды СНИИГТИМС; Вып. 46).
Будников В.И., Горовцев И.Ф., Резапова Н.М., Сысолова Г.Г. Цеолиты Тунгусской синеклизы – возможный источник получения алюминия. – В кн.: Проблемы геологии алюминиевого сырья Сибири. Новосибирск, 1977. (Труды СНИИГТИМС; Вып. 256).
Будников В.И., Сысолова Г.Г. Тунгусская цеолитоносная провинция. – В кн.: Тезисы Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.

- Михайлов А.С., Кринари А.И. Перспективы поисков промышленных месторождений эокеновых цеолитов в СССР. — Сов. геол., 1970, № 1.
- Шорохов Л.М. Предварительный отчет о работе стратиграфического отряда Нижне-Тунгусской геологической экспедиции ВАИ летом 1937 г. — В кн.: Материалы по стратиграфии и палеогеографии Тунгусского угленосного бассейна. Томск.; Изд-во Томск. ун-та, 1974 (Тр. ТГУ, т. 232).
- Minato H., Utada M. Occurrence, properties and uses of the clays and allied minerals in Japan. — In: The Clays of Japan. Tokyo, 1969.
- Riccardo S. Formazioni di tufo vulcanico dell'Alta centro-meridionale e loro possibile utilizzazione come zeoliti. — Atti. Accad. sci. fis e mat. Soc. naz. sci. lett. ed arti Napoli, 1974 vol. 8.

УДК 549.67:552.14

Е.Ф. АХЛЕСТИНА, Н.А. БОНДАРЕНКО, М.И. ЗАДУМИНА,
А.Ф. ЧЕРНЯЕВА, В.И. КУРЛАЕВ

ЦЕОЛИТЫ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ И ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Цеолиты в верхнемеловых и палеогеновых отложениях Нижнего Поволжья имеют широкое распространение. Их присутствие отмечалось многими исследователями [Бушинский, 1950; Бушинский, Шуменко, 1970; Шамрай, 1952; Шамрай и др., 1972; Васильев, 1954; Васильев и др., 1956; Шуменко, 1962, 1965, 1972; Логвиненко и др., 1962; Логвиненко, Осипова, 1969; Коссовская, 1973; Муравьев, 1973; и др.].

Полученные нами данные значительно дополняют имеющиеся сведения как о цеолитах, так и о вмещающих их породах. Установлено, что цеолиты приурочены к различным литологическим типам, фациям и формациям: терригенным, карбонатным, кремнистым и их смешанным разностям. Цеолитоносными же породами являются в основном трепеловидные силициты, глино-силициты, алевроиты и известковые глины, отдельные прослои алевролитов и песчаников с кремнистым и алюмокремнистым цементом верхнемелового и эоценового возраста.

В этих породах цеолиты сосредоточены в основной кремнистой или алюмокремнистой массе в виде очень мелких (1–3 мкм) призматических кристалликов. Часто они развиваются в поровых промежутках и полостях раковин (рис. 1, 2)¹, а также по трещинам. В последнем случае кристаллы цеолитов имеют более крупные размеры (до 8–10 мкм) и четкую идиоморфную огранку.

Бесцветные призматические кристаллики часто образуют решетчато-переплетающиеся и ветвящиеся сростки и друзы. Они изотропны. Показатель преломления равен $1,486 \pm 0,003$. Тонкодисперсный характер кристаллизации цеолитов в осадочных образованиях значительно затрудняет возможности определения истинного количества цеолитов в породах. Предполагается, что содержание цеолитов колеблется от 1–2 до 50–70%. В среднем же оно составляет, видимо, 15–20%. При этом соотношение цеолитов с другими составными компонентами пород самое различное. Часто они инкрустируют полые камеры радиолярий и диатомовых водорослей, скелеты которых выполнены аморфным SiO_2 , а иногда и замещают последний. В основном же цеолиты образуют агрегатные сростки с SiO_2 и глинистыми частицами (см. рис. 2). Такие агрегаты в иммерсионных препаратах при скрещенных николях заметно поляризуют. Показатель преломления их варьирует от 1,473 до 1,494, что объясняется непостоянством соотношения в агрегатах составных компонентов.

¹ Рис. 1–3 см. в конце книги.

Таблица 1

Сравнение химических анализов (вес. %) цеолитсодержащих фракций районов Украины, Урала, Пензы и Саратовского Поволжья

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	59,58	62,25	61,70	64,62	69,6	80,2	80,1
Al ₂ O ₃	14,64	10,65	15,37	13,21	14,2	11,0	10,5
Fe ₂ O ₃	3,32	1,40	3,03	0,76	9,2	3,0	-
CaO	2,61	1,22	3,06	3,70	3,0	2,6	6,6
MgO	1,31	Следы	1,45	0,98	1,6	1,8	0,2
Na ₂ O	0,66	3,30	0,44	2,63	0,6	0,3	1,6
K ₂ O	1,68	3,19	2,81	-	1,8	0,5	-
H ₂ O ⁺	5,75	10,15	7,76	-	9,52	6,14	8,25
H ₂ O ⁻	9,85	2,26	2,88	14,10	-	-	-
Сумма	99,44	94,42	98,50	100,00	109,52	105,54	107,25
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	7,90	11,10	6,81	7,93	8,4	12,5	13,0

Примечание. 1 - Восточный Урал, [Ренгартен, 1945]; 2 - Пензенская область, K₂ [Васильев и др., 1956]; 3 - Украина, K [Логвиненко и др., 1962]; 4 - Брянск, K [Бушинский, Шуменко, 1970]; 5-7 - Саратовское Поволжье, K₂; 5 - обн. 219, обр. 29; 6 - с. Пудовкино, обн. 219, обр. 44, 7 - г. Саратов, обн. 220, обр. 28-29.

Таблица 2

Дебаегранмы цеолитсодержащих фракций

1		2		3		4		5	6	7
l	d/n	l	d/n	l	d/n	l	d/n	d/n	d/n	d/n
7дВ	9,0	7	8,9	5дВ	8,9	5дВ	8,9	8,84	8,88	8,90
1	7,6	1	7,6	1	7,6	1	7,75	7,80	7,86	7,93
2	6,65	2	6,65	2	6,70	1	6,75	6,49	6,73	-
2	5,15	2	5,12	4	5,08	1	5,15	5,08	5,17	5,10
4ш	4,34	3ш	4,39	4ш	4,31	8ш	4,28	4,61	4,32	4,28
8	3,95	10	3,93	10	3,96	8	3,95	3,93	3,95	3,95
1	3,70	-	-	-	-	1	3,69	-	3,71	-
10	3,33	8	3,35	5ш	3,33	10	3,33	-	3,41	3,34
1	3,17	1	2,88	2ш	3,14	2	3,16	3,18	3,15	3,16
4	2,95	7	2,95	5ш	2,94	3	2,96	2,96	2,96	2,95
2	2,78	2	2,75	7ш	2,78	2ш	2,73	2,73	2,72	2,72

Примечание. Харьковская область, K₂: 1 - мел, обр. 34, 2 - мелоподобный мергель, обр. 227; 3 - Каменей-Подольская область, песчаный мергель, K₂; 4 - Луганская область, K₂, мел; Саратовское Поволжье, K₂: 5 - опоковидная глина, обн. 219, обр. 28, 6 - глина, обн. 220, обр. 28-27, 7 - опока, обн. 501, обр. 17.

Это, вероятно, обусловлено различной степенью перехода аморфного SiO₂ в цеолиты.

Нередко удается наблюдать выросты призматических кристалликов цеолитов из сгустков аморфного SiO₂ и постепенный переход последних в решетчато-переплетающиеся друзы. Подобный характер выделения цеолитов хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками (рис. 3)¹. Цеолиты имеют весьма сложную поверхность скола, четко вырисовываются на стекловато-пленочном коллоидном базисе и ассоциируют с хлопьевидными сгустками, по-видимому, глинистого компонента (монтмориллонита) и отдельными микроглобулярными включениями опал-кristобалита. Именно эти парагенетические соотношения указанных минералов осложняют определение состава цеолитов и их количественного содержания в породах. Сложность выделения мо-

¹ Снимки выполнены в лаборатории НИИГ при СГУ Н.А. Суетновой и В. Тюленевым.

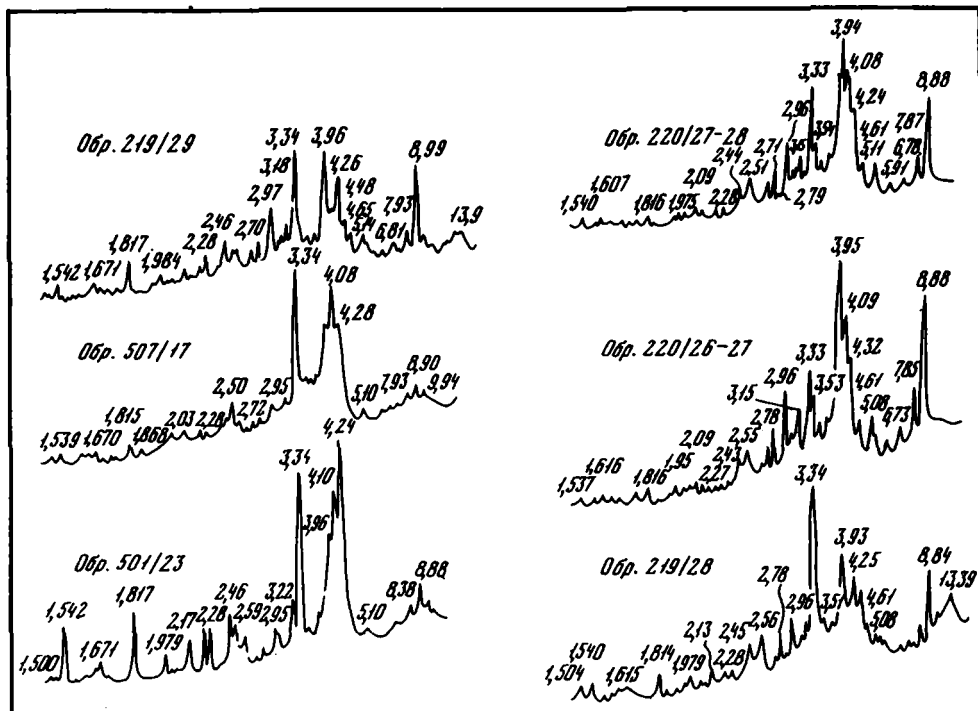


Рис. 4. Рентгенограммы цеолитсодержащих фракций

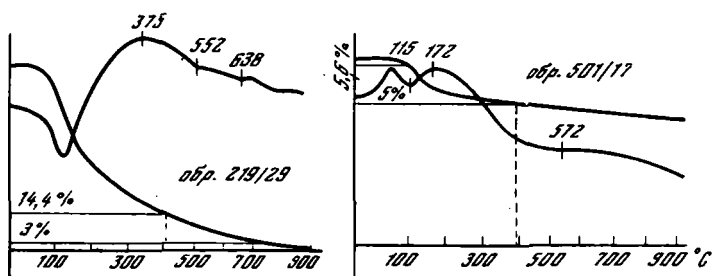


Рис. 5. Кривые нагревания и потери веса

номинеральной фракции не позволяет уверенно расшифровать и результаты соответствующих исследований – химических, рентгеноструктурных, термических.

Химические анализы легкой фракции (удельный вес $\leq 2,2$ и $2,8$), размером $0,25-0,01$ мм, выделенной нами из силицитовых глин сантона, кампана и маастрихта, представленной почти нацело агрегатами цеолитов и аморфного SiO_2 , показали несколько повышенное содержание SiO_2 по сравнению с чистыми цеолитами. Пересчет данных химического анализа на приблизительный минеральный состав с учетом результатов иммерсионных анализов показал элементарный химический состав цеолита из группы гейландита и, вероятно, наиболее высококремнистой его разновидности – клиноптилолита. Об этом свидетельствует и молекулярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также сопоставление полученных нами химических анализов с данными других исследователей (табл. 1).

Рентгенографические исследования тех же фракций подтверждают наличие в них цеолита из группы гейландита. Основные рефлексы (d естественные неориентированные - 8,88; 7,86; 6,73; 5,17; 5,08; 4,61; 4,32; 3,95; 3,71; 3,41; 3,15; 3,11; 3,06; 2,96; 2,78; 2,72 Å) являются наиболее характерными для данных цеолитов (табл. 2, рис. 4) и тождественны результатам анализов других авторов [Бутузова, 1964; Логвиненко и др., 1962].

Термические анализы подобных же фракций показали, что кривые ДТА характеризуются одним широким и глубоким эндотермическим эффектом в области 100–115 и 100–135°C. Он сопровождается постепенным уменьшением веса (рис. 5). Потеря кристаллизационной воды при 400°C в одном случае составляет 5%, в другом 14,4%. Несколько заниженное значение потери кристаллизационной воды (5%) по сравнению с данными химических анализов объясняется, по-видимому, наличием термоинертных минералов (например, полевых шпатов). Незначительные эффекты в области 552 и 638°C вызваны, вероятно, примесями (глауконит, слюды, фосфаты и др.). Кроме того, проведенный нами опыт с восстановлением "цеолитной воды" после прокаливания дал положительные результаты. После суточного хранения прокаленного образца на воздухе и повторного прокаливания до 200°C снова выделилось 8% воды.

Таким образом, наличие цеолитов в рассматриваемых нами отложениях вызывает сомнения. Образование их происходило в различные стадии диagenеза в относительно спокойных гидродинамических условиях. В пользу этого свидетельствуют правильные кристаллографические очертания цеолита, хорошая сохранность хрупкого минерала, характер выполнения поровых пространств, обрастание поверхности терригенных минералов. Генетически цеолиты связаны с морскими осадками. Постоянными их спутниками являются глауконит, фосфат, пирит, лимонит, а из глинистых минералов – монтмориллонит.

Литература

- Бутузова Г.Ю. К познанию цеолитов гейландитовой группы. Цеолит из палеогеновых отложений юга СССР. – Литол. и полезные ископ., 1964, № 5.
- Бушинский Г.И. Морденит в морских отложениях юры, мела и палеогена. – Докл. АН СССР, 1950, т. 23, № 6.
- Бушинский Г.И., Шуменко С.И. Уточненное определение цеолита из меловых отложений Брянска. – Литол. и полезные ископ., 1970, № 6.
- Васильев В.С. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях Нижнего Поволжья и Западного Казахстана. – Докл. АН СССР, 1954, т. 95, № 1.
- Васильев В.С., Колбин М.Ф., Краснова В.Н. Цеолиты в мезозойских и кайнозойских отложениях Пензенской области. – Докл. АН СССР, 1956, т. 3, № 2.
- Коссовская А.Г. Семинар "Минералогия и происхождение осадочных цеолитов Тихоокеанского кольца". – Литол. и полезные ископ., 1973, № 3.
- Логвиненко Н.В., Кулеско Г.И., Шуменко С.И. Исследования некоторых гидротермальных и осадочных гейландитов. – Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1962, № 16.
- Логвиненко Н.В., Осипова З.В. Цеолиты в осадочных породах. – Литол. и полезные ископ., 1969, № 3.
- Муравьев В.И. О генезисе опок. – Литол. и полезные ископ., 1973, № 4.
- Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. – В кн.: Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. М.: Наука, 1967.
- Ренгартен Н.В. Цеолит из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях восточного склона Урала. – Докл. АН СССР, 1945, т. 18, № 8.
- Шамрай И.А. Литологический очерк палеогеновых отложений в полосе северо-восточный Донбасс – Нижний Дон – Нижнее Поволжье. – Учен. зап. Ростов. ун-та, 1952, т. 18.
- Шамрай И.А., Кохановский П.П., Орехов С.Я. Цеолит-глауконитовая аутигенно-минералогическая провинция на юге Русской плиты. – В кн.: Геологическое строение Ростовской и сопредельных областей. Ростов: Изд-во Ростов. ун-та, 1972.
- Шуменко С.И. Разновидности аутигенного осадочного гейландита в верхнемеловых отложениях Украины. – Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 6.
- Шуменко С.И. Об изучении цеолитов в мезо-кайнозойских отложениях Русской платформы (по поводу статьи Г.Ю. Бутузовой). – Литол. и полезные ископ., 1965, № 6.
- Шуменко С.И. О цеолитах группы гейландита. – Литол. и полезные ископ., 1972, № 5.

В.Х. НАСЕДКИНА

ЦЕОЛИТЫ В БОКСИТОВОЙ ТОЛЩЕ СЕВЕРО-ОНЕЖСКОГО РАЙОНА

Цеолитосодержащие бокситовые породы Северо-Онежского района Э.А. Кальберг и Е.П. Левандо [1962, 1963] рассматривали как диагенетические образования. Допуская региональное распространение цеолитовых пород, эти авторы считали, что цеолитизация представляет собой определенный промежуточный этап в сложном процессе бокситообразования.

Ф.Л. Дмитриев [1977], сопоставляя бокситовую формацию Северо-Онежского района с изученными им боксит-даксонитовыми образованиями Припятского прогиба, предположил, что цеолиты, как и даксониты в Припятском прогибе, являются минералами древнего эвапоритообразования и что возникновение их связано с отдельными периодами аридизации климата при формировании бокситов.

Однако тщательный анализ всей совокупности фактических данных свидетельствует о наложенном характере цеолитизации. Отмечаются случаи проявления цеолитизации и вне связи с бокситовой толщей: в продуктах коры выветривания, в перекрывающих ее веневско-стешевских отложениях. В некоторых участках цеолитизация отмечается только в подстилающих бокситовую залежь продуктах коры выветривания – в верхнедевонских глинах, а в самих бокситах отсутствует. Помимо подобного локального распространения цеолитизации в виде отдельных зон, наложенный характер ее доказывается структурными особенностями цеолитизированных пород, а также взаимоотношениями цеолитов и глиноземистых минералов в бокситах.

Северо-Онежский бокситоносный район расположен на юго-восточном склоне Балтийского щита на северо-западном продолжении Тихвинской бокситоносной провинции. Бокситовая формация выполняет плоские котловинообразные понижения эрозионно-тектонического происхождения, расположенные у подножия Главной гряды Ветреного Пояса – основной структуры района. Последняя, сложенная зеленокаменно-измененными вулканитами нижне- и среднепротерозойского возраста, плавно погружается под толщу постепенно сменяющих друг друга осадочных отложений валдайской серии верхнего протерозоя, верхнего девона, нижнего карбона. Бокситы, приуроченные к основанию нижнекаменноугольных отложений, относятся к тульско-алексинскому возрасту и обнаруживают тесную связь с корами выветривания [Кальберг, Левандо, 1963; Кальберг и др., 1971].

Рассмотрим особенности локализации изученных нами цеолитизированных пород. В южной части Северо-Онежского района на северном склоне Ширбозерской впадины в продуктах коры выветривания диабазов встречены рассеянные сферолитовые стяжения анальцима размером 3–7 мм в поперечнике. Анальцимовые стяжения в зоне дезинтеграции замещены доломитом. В каолиновой зоне, на глубине 73 м, они образуют небольшие скопления (рис. 1). Анальцим изотропный, для него характерны на дифрактограммах отражения с $d = 5,6 \text{ \AA}$. Единичные сферолиты лучистого натролита встречены в комковатых глинах веневско-стешевского горизонта, залегающих выше коры выветривания.

Несколько восточнее, в пределах северного склона Ширбозерской впадины, интенсивное окварцевание и цеолитизация по системе тонких трещин отмечается в монтмориллонитовой зоне коры выветривания диабазовых порфиритов.

Цеолитизация и перекристаллизация бокситовых пород были детально изучены в северо-западной части Залужемского участка Беловодской залежи. Цеолитизированные породы протягиваются здесь по периферии бокситовой залежи на 5 км, ширина этой полосы достигает 500–700 м (рис. 2). В северо-западной части бокситовая толща залегает на коре выветривания кристал-



Рис. 1. Сферолиты анальцима в глинистых продуктах коры выветривания

лических пород, в юго-восточной – на пестроцветных монтмориллонит-гидрослюдистых глинах верхнего девона и перекрывается четвертичными отложениями. Цеолитизация обусловлена проникновением растворов по контакту бокситовой залежи, поэтому наиболее интенсивные изменения произошли в основании бокситовой толщи. Мощность цеолитизации в подстилающих отложениях непостоянна. В северо-западной части в каолиновых глинах коры выветривания цеолитизация проникает на глубину 10 м от основания бокситовой толщи. Здесь по выветрелым сланцам развиты сферолитовые стяжения лучистого натролита, в отдельных участках натролит замещен доломитом. В верхнедевонских плотных глинах мощность цеолитизации не превышает 3–4 м.

В основании бокситовой толщи залегают крепкие, почти мономинеральные цеолитовые породы с типичной сферолитовой структурой. Мощность подобных пород 0,5–0,7 м. Выше по разрезу бокситовые породы перекристаллизованы с образованием сферолитовой, колломорфной структур, причем структура первичных пород сохраняется отчетливо; замещение цеолитами наблюдается в виде отдельных пятен. В верхней части бокситовой толщи отмечают аналогичные изменения в бокситах, но цеолиты отсутствуют.

Таким образом, довольно отчетливые структурные изменения бокситовых пород наблюдаются на всю мощность бокситовой толщи. В юго-восточном направлении по мере затухания цеолитизации подобные структурные изменения в бокситах постепенно исчезают.

Цеолитизированные монтмориллонит-гидрослюдистые глины верхнего девона характеризуются преимущественным развитием мелких (0,1–0,3 мм) сферолитов анальцима радиально-лучистого строения. В крупных сферолитах сохраняются включения алевритовых обломков кварца первичной породы. На рис. 3, 1, 2* показана структура цеолитизированной глины, в которой развиты более крупные зональные сферолиты (до 1–2 мм в поперечнике). Сферолиты плохо обособлены, имеют расплывчатые контуры, содержат включения глинистого вещества. В промежутках между ними появляются радиально-лучистые сферолиты натролита. Анальцимовые сферолиты могут иметь концентрически-зональное строение (см. рис. 3, 2).

Натролит-анальцимовые породы основания бокситовой толщи состоят из округлых матово-белых сферолитов анальцима размером 1–3 мм, плотно прилегающих друг к другу (рис. 4, 1). Вокруг матовых сферолитов присутствует каемка прозрачного анальцима. Между анальцимовыми сферолитами развива-

* Рис. 3–6 помещены в конце книги.

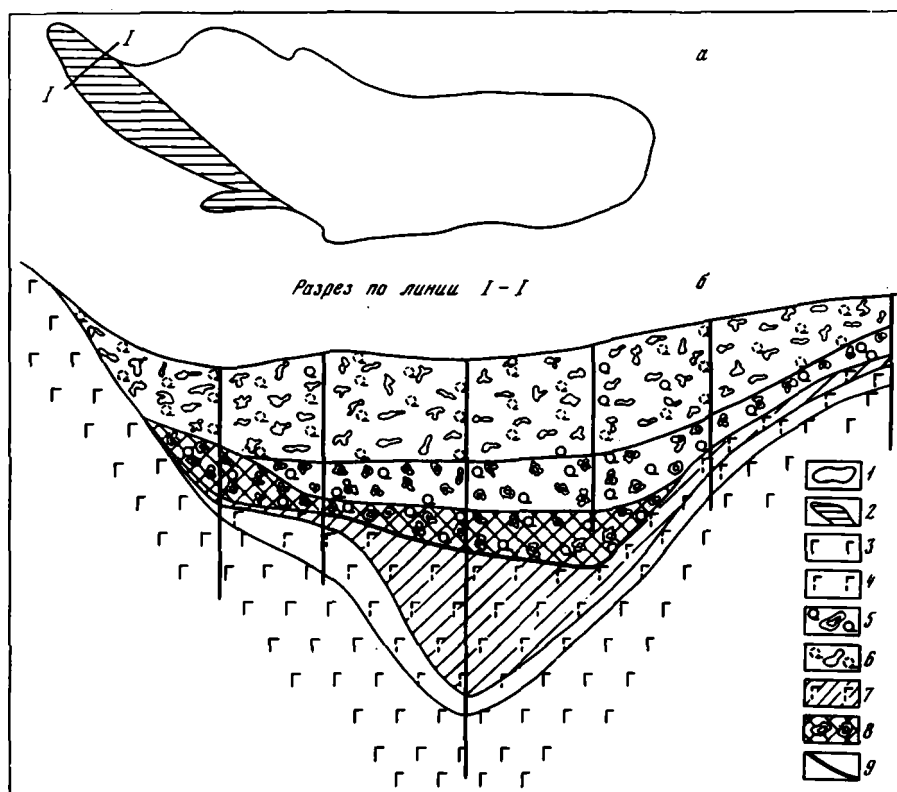


Рис. 2. Условия локализации цеолитизированных пород (а) и разрез через бокситовую железу по линии I-I (б)

1 - условный контур бокситовой залежи; 2 - зона распространения цеолитизации; 3 - кристаллические породы фундамента; 4 - кора выветривания; 5 - аллиты, бокситы со сферолитовой структурой, с колломорфными пятнами бемита и каолинита; 6 - бокситы с колломорфной структурой; 7 - цеолитизация и карбонатизация в коре выветривания; 8 - контур распространения цеолитов в бокситовых породах; 9 - натролит-анальцимовые породы (вне масштаба)

ются скопления лучистого натролита. Анальцимовые выделения имеют и полигональные очертания; в них сохраняются включения глинистого вещества бокситовой породы, контуры грубых обломков, захваченных сферолитами (см. рис. 4, 2). На рис. 4, 3 показана структура плотных анальцимовых сферолитовых образований под электронным микроскопом. В отдельных участках видно замещение анальцима слабо раскристаллизованным агрегатом каолинита.

Цеолитизированные бокситовые породы, залегающие выше, имеют сферолитовую структуру и содержат крупные зональные пятна всевозможной конфигурации размером от нескольких миллиметров до 2-3 см. Яркие снежно-белые и бело-розовые пятна эффектно выделяются на красно-буром и охристо-желтом фоне бокситовой породы (рис. 5, 1). Сферолитовая структура описываемых пород несколько отличается от структуры нацело цеолитизированных пород. В них хорошо сохраняются особенности первичной обломочной структуры бокситовых пород. Сферолиты представляют собой стяжения глинистой массы округлой, иногда слегка уплощенной формы размером от 0,1-0,2 до 1-3 мм (см. рис. 5, 2). Они слабо сцементированы, легко выкрашиваются. В плотных глинистых прослоях бокситовой толщи, очевидно, плохо проницаемых, возникли плохо обособленные сферолитовые стяжения, которые четко различаются только в проходящем свете (см. рис. 5, 3). Вокруг глинистых стяжений цеолиты образуют узкие каемки, замещают отдельные обломки внутри сферолитов или образуют полную псевдоморфозу по ним (см. рис. 5, 4).

Анальцит		Натролит пластинчатый		Натролит игольчатый	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
		6	6,460	7	6,652
9	5,618	5	5,915	7	5,946
2	4,845	1	4,804	1	4,704
3	3,832	6	4,417	2	4,331
10	3,401	4	4,108	1	4,098
1	3,248	2	3,483	1	3,411
10	2,910	10	3,160	10	3,155
1	2,811	10	2,879	10	2,845
3	2,683	3	2,567	4	2,817
3	2,514	4	2,413	4	2,408
1	2,442	1	2,352	1	2,316
4	2,245	1	2,258	1	2,248
1	2,113	4	2,180	4	2,168
1	2,018	1	2,051	1	2,047
7	1,909	1	1,986	1	1,952
5	1,875	3	1,876	-	-
8	1,746	7	1,793	5	1,790
1	1,718	1	1,746	-	-
2	1,701	1	1,701	1	1,699
4	1,601	1	1,588	5	1,665
1	1,665	1	1,576	1	1,567
2	1,499	2	1,532	3	1,520
2	1,484	7	1,461	5	1,453
1	1,455	2	1,414	1	1,409
6	1,413	3	1,383	3	1,382
6	1,363	3	1,364	-	-
1	1,325	1	1,341	1	1,344
3	1,237	1	1,335	1	1,317
2	1,264	1	1,308	2	1,303
6	1,224	9	1,208	5	1,212
3	1,189	8	1,188	4	1,196
3	1,107	4	1,144	2	1,141
		4	1,125	1	1,123

Колломорфные пятна в описываемых породах – это те участки, в которых при воздействии щелочных растворов произошла полная перекристаллизация первичного вещества бокситовой породы. Они обычно сложены плохо раскристаллизованным, слабо двупреломляющим каолинитом в аллитах, каолинитом и бёмитом в бокситах. Среди бёмит-каолининовой массы присутствуют реликты цеолитов. Нередко колломорфные пятна имеют сложную вермикулитоподобную структуру, возможно, унаследованную при замещении вермикулитового агрегата каолинита (см. рис. 5, 5). На рис. 5, 6 видны реликты натролита среди тонкоигольчатой бёмитовой массы, причем иголки бёмита ориентированы по спайности вермикулитоподобных обособлений.

При перекристаллизации бокситового вещества в колломорфных пятнах бёмит и каолинит наследуют характерные для цеолитов формы выделений. Рис. 6, 1 демонстрирует метельчатую форму скоплений бёмита, унаследованную при замещении натролита. На электронно-микроскопических снимках видно, что подобные "метелочки" состоят из мелких ромбовидных кристаллов бёмита (см. рис. 6, 2). На рис. 6, 3 показано замещение лучистого натролита слабо рас-

кристаллизованной массой каолинита и бёмита. Рис. 6, 4 демонстрирует псевдоморфозу бёмита по сферолитовым стяжениям.

В изученных цеолитизированных бокситовых породах цеолиты представлены анальцимом и натролитом двух генераций: пластинчатым и игольчатым. Анальцим более ранний, он корродируется и замещается натролитом.

Анальцим бесцветный, изотропный, присутствует в виде сферолитов, образует также коллоидные сгустки. На дифрактограммах бокситовых пород для него характерны отражения с $d = 5,6 \text{ \AA}$. Рентгеновская характеристика минерала приведена в таблице. Химический состав анальцима, содержащего некоторую примесь глинистого вещества (в вес. %): $\text{SiO}_2 - 44,47$; $\text{TiO}_2 - 0,31$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 21,73$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 5,66$; $\text{FeO} - 0,14$; $\text{CaO} - 2,92$; $\text{MgO} - 0,17$; $\text{Na}_2\text{O} - 12,84$; $\text{K}_2\text{O} - 0,18$; $\text{H}_2\text{O}^+ - 11,01$; сумма - 99,81.

Натролит ранней генерации светло-розовый, пластинчатый. Более распространен натролит второй генерации игольчатого, шестоватого габитуса. Обе разновидности натролита имеют близкие показатели преломления: $\text{Ng} = 1,490$; $\text{Nr} = 1,483$; $\text{Ng}-\text{Nr} = 0,007$. Рентгеноструктурная характеристика натролитов приведена в таблице. Химический состав натролита (в вес. %): $\text{SiO}_2 - 44,91$; $\text{TiO}_2 - \text{не обн.}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 25,90$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,15$; $\text{FeO} - \text{не обн.}$; $\text{CaO} - 3,50$; $\text{MgO} - 0,40$; $\text{Na}_2\text{O} - 14,60$; $\text{K}_2\text{O} - 0,08$; $\text{H}_2\text{O}^+ - 9,92$; $\text{H}_2\text{O}^- - 0,35$; сумма - 99,71.

Подводя итоги краткой характеристики цеолитизированных пород Северо-Онежского района, следует подчеркнуть следующие особенности.

1. Цеолитизация, вероятно, была обусловлена проникновением щелочных минерализованных вод в тектонически ослабленных зонах. Растворы могли обогащаться щелочами при циркуляции через толщу вулканитов, слагающих кристаллический фундамент.

2. В результате воздействия щелочных вод бокситовые породы подверглись перекристаллизации с образованием сферолитовой, коллоидной структур, свойственных породам только в зоне цеолитизации.

3. Грубообломочные силлиты основания бокситовой толщи как наиболее проницаемые замещены цеолитами нацело. В аллитах и бокситах цеолиты присутствуют в виде реликтов. Вероятно, они возникали в более широких масштабах, но как метастабильные образования легко разрушались, в условиях изыскания глинозема замещаясь каолинитом и бёмитом.

4. Тонкодисперсный бёмит, характерный для осадочных бокситов Северо-Онежского района, в зоне цеолитизации был преобразован в более крупные агрегаты, причем форма обособлений его унаследована при замещении цеолитов.

5. Определение времени проявления цеолитизации затруднительно, так как в пределах Залужемского участка отсутствуют михайловские и веневско-стешевские отложения, залегающие на бокситах. Можно лишь констатировать, что цеолитизация проявилась после формирования бокситовой залежи.

6. Цеолитизация может свидетельствовать о влиянии глубинных эманаций на формирование кор выветривания и бокситов. Ряд авторов тесно связывает процессы мощного корообразования с гидротермальными [Разумова, 1977]. Однако решение этого вопроса требует специальных исследований.

Литература

- Дмитриев Ф.Л. Континентальные отложения бобриковского горизонта нижнего карбона Припятской впадины: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин.наук, Вильнюс, 1977.
- Кальберг Э.А., Левандо Е.П. Об анальцим- и цеолитсодержащих породах из Северо-Онежского месторождения бокситов. - Докл. АН СССР, 1962, т. 142, № 4.
- Кальберг Э.А., Левандо Е.П. Об анальцим- и цеолитсодержащих породах Северо-Онежского района и об их роли в бокситообразовании. - В кн.: Кора выветривания. М.: Наука, 1963, вып. 5.
- Кальберг Э.А., Левандо Е.П., Махнач З.К. Бокситы северо-запада Русской платформы. - В кн.: Платформенные бокситы СССР. М.: Наука, 1971.
- Разумова В.Н. Древние коры выветривания и гидротермальный процесс. М.: Наука, 1977.

В.А. СУПРЫЧЕВ

ГИПЕРГЕННЫЕ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-ВАДОЗНЫЕ ЦЕОЛИТЫ БОКСИТОВ И КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ОСНОВНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Цеолиты являются типоморфными минералами приповерхностных частей литосферы до глубин нескольких километров, где они по распространенности, вероятно, следуют за кварцем, полевыми шпатами, амфиболами, карбонатами и глинистыми минералами. Водные каркасные алюмосиликаты щелочей и щелочных земель могут образовываться в природе различными путями: в результате гидротермальной постмагматической деятельности; являться в определенных физико-химических и геохимических обстановках продуктами диагенеза, метagenеза, наложенного гидротермально-вадозного метасоматоза в осадочных и осадочно-вулканогенных формациях мезозоя-кайнозоя, а также возникать в условиях гипергенеза и педогенеза¹.

Цеолиты иногда встречаются в бокситовых рудах и корях выветривания магматических пород, где их традиционно считают гипергенными образованиями.

Цеолиты элювиальных и хемогенно-осадочных бокситов. Впервые ассоциация цеолита-гармотома с глиноземистыми минералами была установлена В.М. Поляниным [1938] в мезозойских гиббситовых бокситах восточного склона Среднего Урала. Позднее в девонских бокситах Каменского района (Колчеданское месторождение), генетически связанных с изменением диабазовых пород, было обнаружено [Бенеславский, 1974] присутствие гейландита и гармотома в ассоциации с сидеритом и баритом. В месторождениях Северо-Уральской девонской бокситовой провинции, связанных по происхождению с бокситизацией переотложенного в мелководной зоне моря латеритного материала, присутствуют, по данным С.И. Бенеславского, в ничтожном количестве диагенетические хабазит, филлипсит и феррьерит в парагенезисе с халцедоном и кальцитом. Только в бокситах самого северного - Сосьвинского - месторождения содержание хабазита достигает 4,5%.

Цеолиты обнаружены [Бенеславский, 1974] в сильно измененных (ресилифицированных) бокситах Кайракского месторождения Среднеазиатской бокситоносной области, где они выполняют многочисленные поры в породе и представляют в ней совместно с карбонатизацией одну из последних фаз минералообразования.

На месторождениях Северо-Онежского бокситового района в пятнистых бокситовых породах сферолитовой структуры и в основании нижнекарбоновой бокситовой толщи (базальном конгломерате) встречены [Кальберг, Левандо, 1962, 1963] сферолиты и кристаллики филлипсита, анальцима и эпистильбита (?). В промежутках между анальцитовыми сферолитами были определены [Наседкина, 1978] более поздние генерации радиально-лучистого натролита. Анальцитом иногда в виде каемок окружает обломки измененного шпирита. Вся бокситовая толща состоит из переотложенных продуктов коры выветривания пикритов. К.И. Трубина считает, что бемитовые бокситы являются первичными и приурочены к депрессиям в верхнедевонских породах, залегаая на каолиновой коре.

После исследований В.Х. Наседкиной [1978] цеолитсодержащие породы Северо-Онежского района не могут рассматриваться как диагенетические образования, хотя Х.Г. Ильинская и Л.С. Дубакина [1978], полагая, что "наличие свежего пирокластического вещества является обязательным условием образо-

¹ К типу гипергенных цеолитов может быть отнесен подтип педогенетических цеолитов щелочных почв содового засоления, подробно рассмотренных в специальной работе [Супрычев, 1976].

вания цеолитов" в осадочных породах, пытаются связать формирование цеолит-содержащих бокситовых руд с выветриванием проблематичного вулканического пепла девонского возраста. Считается, что при гипергенном преобразовании цеолитов возникали каолинит, а затем и бемит, в нижней же части толщи, менее затронутой процессами выветривания, цеолиты сохранились. Таким образом, наложенная цеолитизация предшествовала возникновению глиноземистых минералов.

Э.А. Кальберг, Е.П. Левандо и В.К. Махнач [1971] отмечали, что наблюдаемые в корах выветривания вулканитов Северо-Онежских бокситовых месторождений вторичные изменения в породах не всегда вызываются процессами выветривания, в некоторых случаях не исключается влияние поствулканических гидротермальных растворов (обогащение пород крупнолистоватыми золотисто-бурыми слюдами и цеолитами, присутствие прожилковых выделений хлорита, кальцита и палыгорскит-сепиолита). Цеолиты возникли в результате поступления термальных щелочных натриевых растворов по контакту бокситовой толщи с подстилающими верхнедевонскими пестроцветными глинами, также подвергшимися в верхней части процессу цеолитизации. Нельзя исключить возможность появления цеолитов в связи с оживлением вулканической, а следовательно, и гидротермальной деятельности на протяжении среднего девона-раннего карбона. Придерживаясь гидротермально-вадозной теории генезиса древних кор выветривания В.Н. Разумовой [1977], можно предполагать, что при движении вверх по разрезу происходило затухание деятельности восходящих низкотемпературных гидротермальных растворов и в распределении цеолитов нашли отражение вертикальная метасоматическая зональность первичных ореолов выщелачивания и стадийность процесса.

В Широковском районе Криворожья на одной из залежей Высокопольского бокситового месторождения, представляющем собой древнюю латеритную кору выветривания ультрабазитов, амфиболитов и железистых пород, приуроченных к лежащему боку криворожской свиты, были встречены [Зоткин, Зубов, 1972; Супрычев, 1973] выделения филлипсита. В пустотах и кавернах каменистой бокситовой руды наблюдаются скопления неправильной формы и инкрустации в виде корочек, микродроз, шаровидных агрегатов и сложных взаимно прорастающих двойников кристаллов филлипсита желтоватого цвета размером до 5 мм. Гиббситовые бокситы Высокопольского месторождения по генезису считаются латеритными образованиями. Ю.Б. Басс [1958] назвал их метасоматическими. В.Н. Разумова [1977] показала, что бокситы не являются верхней зоной профиля коры выветривания, а представляют собой более поздние наложенные образования осадочно-хемогенного (пластовые бокситы) или инфильтрационно-метасоматического (латеритные, или элювиальные, бокситы) происхождения.

Образование филлипсита происходило после формирования высокопольских бокситов, состоящих из скоплений гиббсита, бемита, гётита, гематита, каолинита, галлуазита, хлорита и алунита. Онтогенез кристаллов филлипсита и взаимоотношение их с гидроокислами Fe и Al, а также глинистыми минералами свидетельствуют о наложенном характере цеолитизации. Она генетически, вероятно, связана не с процессом гипергенного изменения бокситов [Зоткин, Зубов, 1972], а с циркуляцией низкотемпературных щелочных гидротерм, которым предшествовали поступающие со стороны агрессивные глиноземистые растворы, при взаимодействии с которыми в коре выветривания могли сформироваться бокситовые залежи.

М.А. Клитченко встретил цеолиты в мел-палеогеновых бокситах Мало-Алексеевского разреза Никополь-Марганцевого бассейна, где они слагают подошву марганцеворудного пласта. В интерстициях между гематит-гиббситовыми псевдоцеолитами встречаются агрегаты изометрических зерен хабазита размером до 3 мм в поперечнике.

Цеолиты в бокситах различного генезиса (латеритных и хемогенно-осадочных) могут иметь диагенетическое и гидротермально-вадозное происхождение.

Цеолиты кор выветривания магматических пород. Цеолиты могут образовываться в корях выветривания щелочных и основных пород, где они сохраняют устойчивость в условиях экзогенеза. Заметим, что традиционный термин "кора выветривания" употребляется обычно в силу привычки, хотя он и не отражает суть явления, в котором участие выветривания в собственном смысле слова отсутствует.

В линейной коре выветривания ийолит-уртитовой серии пород горы Юкспор Хибинского массива М.Д. Дорфман [1962] описал филлипсит, томсонит и натролит, парагенными спутниками которых являются монтмориллонит, франколит, халцедон и гидрогетит. Томсонит и филлипсит входят в состав шпреуштейна и являются стадийными минералами, возникшими в процессе гидротитического разложения нефелина в щелочной среде.

Шпреуштейны протерозойских щелочных пород Октябрьского массива Приазовья состоят из агрегатов натролита, томсонита, гиббсита (гидраргиллита). Пересчет химического анализа шпреуштейна (в %) SiO_2 - 39,92; Al_2O_3 - 33,65; Fe_2O_3 - 0,20; MgO - 0,15; K_2O - 0,10; Na_2O - 13,24; H_2O^+ - 12,27; H_2O^- - 0,67; Σ - 100,20 [Еременко, Вальтер, 1971] дает такое соотношение минеральных компонентов (в %): натролит - 79,3; томсонит - 7,0; гиббсит - 13,7. Наличие этих минералов подтверждено нами оптически и дифрактометрически. Шпреуштейны нефелиновых пегматитов и пегматоидных мариуполитов Приазовья возникли не в результате гипергенеза, а являются продуктами гидротермально-метасоматического изменения нефелина, содалита и канкринита.

При изучении линейной коры выветривания основных пород Бельтауского интрузива в Узбекистане были встречены [Колдаев, Пак, 1971, 1973] цеолитовые залежи, состоящие на 80% из сферолитов натролита, достигающих в поперечнике 3 мм. Натролит замещается халцедоном и опалом. Здесь же известны незначительные выделения томсонита, гмелинита, хабазита и филлипсита. По-видимому, не цеолиты коры выветривания габброидов, а низкотемпературные близповерхностные гидротермальные растворы, сбросившие ранее щелочи, являлись источником образования прослоев опала на западном окончании хребта Кульджуктау. Природа цеолитовой минерализации коры выветривания основных пород Бельтау до конца не выяснена, хотя А.А. Колдаев [Природные сорбенты..., 1974] относит ее к гипергенному типу. В профиле выветривания габброидов выделяются зоны неизмененных и дезинтегрированных габброидов, хлорит-бейделлитовых, хлорит-сунгулитовых и хлорит-нонтронитовых пород. Наложенная цеолитизация приурочена именно к двум последним зонам. Учитывая совмещенность линейных кор выветривания в Бельтау с зонами кольцевых разломов, развитыми в приконтактных частях интрузий габброидов, и принимая во внимание концепцию В.Н. Разумовой [1977] о связи формирования древних кор выветривания с гидротермальными процессами, можно увязать цеолитизацию линейной коры выветривания Бельтауского интрузива с метасоматическим выщелачиванием гидротермально-вадозного происхождения.

Цеолиты встречены [Аллахвердиев и др., 1978] в габброидах офиолитовой формации Малого Кавказа (Азербайджанская ССР). Площадь выхода цеолитоносных габбро в Севано-Ахеринской тектоно-магматической зоне достигает 16 км². Здесь выделяются низкотемпературный гидротермальный и гипергенный генетические типы ломонит-леонгардитовой минерализации. Матрицей в процессе цеолитообразования в обоих случаях являлись кальциевые алюмосиликаты.

В основных изверженных породах (диабазы и диабазовые порфириты) окрестностей Симферополя и бассейна р. Альмы, а также в туфобрекчиях вулканической группы Карадага в Крыму выделены [Супрычев, 1968] два генетических типа ломонита: гидротермальный, выпадающий из растворов совместно с кальцитом при 150°C, и гипергенный, метасоматически развивающийся по основному плагиоклазу вмещающих пород в условиях экзогенеза.

В площадной коре выветривания пироксен-плагиоклазовых порфиритов базальтового состава в западной части Бриентско-Ашебутацкого антиклинария

(Оренбургская область) В.В. Гудошниковым и др. [1977] встречен леонгардит. В коренных породах он выполняет миндалины совместно с альбитом. Леонгардит в монтмориλλονит-гидрослюдистой зоне промежуточного разложения устойчиво сохраняется. Нельзя согласиться с мнением авторов о практическом значении устойчивости леонгардита (металомонтита) в коре выветривания, так как концентрации его здесь незначительны и практическая ценность малокремнеземистых цеолитов типа ломонтита в качестве сорбентов, молекулярных сит и катализаторов сомнительна.

В продуктах выветривания плагиоклазов габброидных пород массива Пале (Атлантическая Луара) рентгеновским анализом установлены [Ildefonse, 1977] хабазит, гейландит-клиноптилолит, монтмориλλονит, бейделлит и каолинит. Образование цеолитов относится к первой стадии выветривания плагиоклазов типа лабрадора, в которых в условиях гипергенеза уменьшалось содержание Са, Na и Al при относительном обогащении Si.

В никеленой коре выветривания серпентинитов в Ранакпуре (Индия) описаны [Chandhare, Sharma, 1971] прожилки стильбита красного цвета, возникшие, вероятно, в результате наложенных низкотемпературных гидротерм.

Новообразования цеолитов в породах выветривания магматических пород возникают частично за счет гипергенного и в основном низкотемпературного гидротермально-вадного преобразования плагиоклазов и фельдшпатойдов.

Формирование цеолитов в древних породах выветривания щелочных и основных пород, а также в латеритных (элювиальных) бокситах может протекать не только под воздействием гипергенеза, как принято считать, но и при активном участии наложенных гидротермально-метасоматических процессов, причинно связанных с циркуляцией и разгрузкой минерализованных низкотемпературных щелочных вод глубинной циркуляции.

Литература

- Аллахвердиев Ш.И., Бабаев И.А., Ахназарова Ш.Х. Цеолиты и процессы цеолитизации основных пород офиолитовой формации Малого Кавказа (Азербайджанская ССР). В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Басс Ю.Б. Бокситы юга Украины и их генезис. - В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
- Бенеславский С.И. Минералогия бокситов. М.: Наука, 1974.
- Гудошников В.В., Ваньшин Ю.В., Молоткова Л.Г. Леонгардит из коры выветривания основных пород. - *Вопр. геол. Южного Урала и Поволжья*, 1977, № 14.
- Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания шюлит-уртитов горы Юкспор Хибинского массива. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
- Еремеев Г.К., Вальтер А.А. Цеолиты щелочных пород Приазовья. - *Докл. АН УССР. Сер. Б*, 1971, № 11.
- Зоткин Ю.М., Зубов В.И. О минерале группы цеолитов в бокситовом месторождении Криворожья. - *Изв. Днепропетр. горн. ин-та*, 1972, т. 58.
- Ильинская Х.Г., Дубакина Л.С. Цеолитсодержащие бокситовые породы Северо-Онежского района. - *Докл. АН СССР*, 1978, т. 242, № 1.
- Кальберг Э.А., Левандо Е.П. Об анальците и цеолитсодержащих породах из Северо-Онежского месторождения бокситов. - *Докл. АН СССР*, 1962, т. 142, № 4.
- Кальберг Э.А., Левандо Е.П. Об анальците и цеолитсодержащих породах Северо-Онежского района и об их роли в бокситообразовании. - В кн.: *Кора выветривания*. М., 1963, вып. 5.
- Кальберг Э.А., Левандо Е.П., Махнач В.К. Бокситы северо-запада Русской платформы. - В кн.: *Платформенные бокситы СССР*. М.: Наука, 1971.
- Колдаев А.А., Пак А.И. О находке крупных залежей цеолитов в Западном Узбекистане (Бельтау). - *Докл. АН УзССР*, 1971, № 12.
- Колдаев А.А., Пак А.И. Натролит из Бельтау (Кульджуктау). - *Узб. геол. журн.*, 1973, № 3.
- Наседкина В.Х. Цеолиты в бокситовой толще Северо-Онежского района. - В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Полянин В.М. Минералогия и генезис мезозойских бокситов восточного склона Уральских гор. - *Учен. зап. Казан. ун-та*, 1938, т. 98, кн. 5-6.

Природные сорбенты цеолитовой структуры. Ташкент: ФАН, 1974.

Разумова В.Н. Древние коры выветривания и гидротермальный процесс. М.: Наука, 1977.

Супрычев В.А. Новые данные о ломонтите и леонгардите Крыма. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1968, № 8.

Супрычев В.А. Цеолиты в осадочных и осадочно-вулканогенных формациях Украины и перспективы обнаружения их промышленных концентраций. — В кн.: Осадочные и осадочно-вулканогенные формации Украины и связанные с ними полезные ископаемые. Киев: Наукова думка, 1973.

Супрычев В.А. Цеолиты некоторых почв и почвообразующих осадочных и осадочно-вулканогенных пород. — Науч. докл. высшей школы. Сер. биол. науки, 1976, № 12.

Chandhare M.W., Sharma B.G. On stilbite from Ranakpur. — J. Geol. Soc. India, 1971, vol. 12, N 2.

Iddefonse P. Formation de zéolites dans l'altération d'une roche gabbroï que du massif du Pallet (Goire-Atlantique). — C. r. Acad. sci., 1977, N 15.

УДК 549.673.1

Т.Н. СОКОЛОВА, Б.И. ВОРОНИН

АНАЛЬЦИМ ИЗ ВЕРХНЕПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ОРЕНБУРГСКОГО ПРИУРАЛЬЯ

В верхнепермских отложениях Приуралья анальцим известен давно и описан рядом исследователей [Рентгартен, 1940; Болдырева, 1953; Плотииков, Молин, 1969; Коссовская, Соколова, 1972; Бурьянова и др., 1974; Муравьев, 1975]. Образование анальцима связывается либо с процессом метасоматического замещения минеральных компонентов пород основного состава, либо с синтезом за счет щелочных, существенно натриевых поровых (или термальных) вод. В последнем случае силикатный материал, необходимый для формирования минерала, поставляется нестойкими компонентами основного состава — обломками пород, плагиоклазами, вулканическими стеклами.

В изученных нами разрезах Оренбургского Приуралья массовое появление анальцима связано с породами татарского яруса, формирование которых происходило в разнообразных фациальных обстановках от пресноводно-континентальных до засоленно-лагунных. Чаще всего анальцим присутствует в цементе песчаных пород фации опресненных лагун, пойменных озер и застойных водоемов, образуя по периферии обломочных зерен и в поровых пространствах агрегаты изометричных кристалликов размером 0,03–0,10 мм, а также сплошной цемент отдельных участков породы. Наиболее обильные новообразования анальцима отмечаются в меденосных песчаниках, где анальцим в ассоциации с хризokolлой является главным компонентом цемента пород. Наиболее крупные и хорошо ограненные кристаллы анальцима, представляющие собой комбинацию тетрагон-триоктаэдра и куба, выполняют полости крупных раковин пеллеципод в меденосных алевролитах (рис. 1)¹. В этих же породах анальцим является обязательным членом микроконкреционных выделений гематита, образуя, как правило, по периферии таких образований либо кайму из хорошо ограненных кристаллов, либо сплошную массу. В центральных участках наиболее крупных поровых выделений анальцима в песчаных породах фации осолопленных лагун иногда отмечается опал.

В разрезе верхнепермских отложений Оренбургского Приуралья массовое появление анальцима в цементе песчаных пород очень четко коррелируется с границей существенного изменения состава тяжелой фракции на границе казанского и татарского ярусов (рис. 2). Породы татарского яруса в отличие

¹Рис. 1, 3 см. в конце книги.

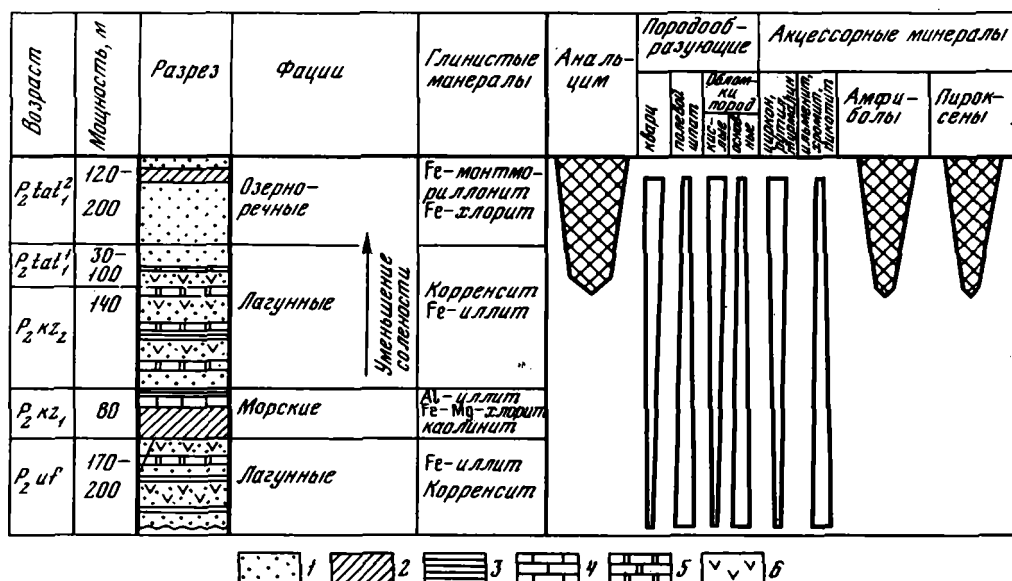


Рис. 2. Схема распространения анальцима в разрезе верхнепермских отложений Оренбургского Приуралья

1 - песок; 2 - алевролит; 3 - глина; 4 - известняк; 5 - доломит; 6 - гипс, ангидрит

от нижележащих характеризуются появлением значительных количеств эпидота, амфиболов, моноклинных пироксенов и специфического апатита, переполненного рудными включениями и слабомагнитного. Исчезновение эпидота и, скорее всего, амфиболов при движении вниз по разрезу объясняется, несомненно, обычным процессом внутрислойного растворения. Что же касается моноклинного пироксена, представленного свежими зернами диопсида, а также части очень свежих амфиболов, то наличие их связано непосредственно с породами татарского яруса. "Ювенильный" облик этих минералов, встречающихся в ассоциации с редкими таблитчатыми обломками основных плагиоклазов и остроугольными копьевидными зернами кварца, дает основание предположить, что с терригенными продуктами в татарское время поступал пирокластический материал.

Была проведена специальная работа по исследованию отдельных кристаллов анальцима с помощью рентгеновского микроанализатора. На рис. 3 приведены растровые изображения в рентгеновском спектре одного из наиболее крупных кристаллов анальцима, отобранного под бинокуляром. Как можно видеть, кристалл имеет четко выраженное зональное строение, центральная часть его заметно обогащена Са и Сг, которые как бы подчеркивают зоны роста кристалла.

Зональное строение кристаллов анальцима, а также широкий диапазон фациальных условий образования анальцима, четкая корреляция распространения анальцима со специфическим составом тяжелой фракции, присутствие совместно с анальцимом островных реликтов основных плагиоклазов, не замещенных цеолитом, свидетельствуют о том, что формирование анальцима происходило главным образом не за счет компонентов обломков пород основного состава, а за счет более реакционноспособного вулканического стекла, обогащенного Са и Сг.

Таким образом, широкое развитие анальцима в татарских отложениях Приуралья дает основание считать, что уже в это время заметно проявились признаки вулканической деятельности, получившей широкое развитие в триасе.

- Болдырева А.М. Аутигенный анальцит верхнепермских отложений Чкаловской и Ак-
тубинской областей. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1953, ч. 82, вып. 4.
Бурьянова Е.З., Кочин Г.Г., Трифонов Н.П. О распространении анальцита в верх-
непермских медистых отложениях Приуралья. — Литол. и полезные ископ., 1974,
№ 5.
Коссовская А.Г., Соколова Т.Н. Граувакки красноцветной формации Оренбургско-
го Приуралья. — В кн.: Граувакки. М.: Наука, 1972.
Муравьев В.И. Новообразования анальцита в граувакках Актюбинской области. —
Изв. АН СССР. Сер. геол., 1975, № 11.
Плотников М.А., Молин В.А. Верхнепермские и триасовые отложения Западного
Притиманья. Л.: Наука, 1969.
Рентгартен Н.В. Аутигенный анальцит в песчаниках казанского яруса Кировской об-
ласти. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1940, ч. 69, вып. 1.

УДК 549.676 (477.87)

Н.Т. ШИТОВКИН, А.Х. СИБГАТУЛЛИН, В.В. ВЛАСОВ

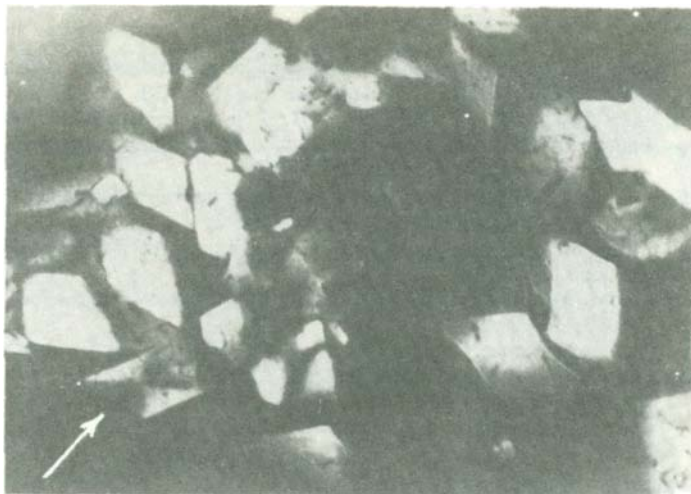
О НАХОДКЕ ЖИСМОНДИНА В ЦЕОЛИТИЗИРОВАННЫХ НЕОГЕНОВЫХ ТУФАХ ЗАКАРПАТСКОГО ПРОГИБА

Жисмондин относится к числу редко встречающихся цеолитов. Единичные на-
ходки его известны в Италии, США [Брек, 1974], в Советском Союзе — на
Южном Урале [Ильинская, 1960] и юге Донбасса [Клитченко, Супрычев,
1974].

При изучении цеолитизированных туфов Закарпатского прогиба жисмондин
был обнаружен нами в породах нанковской подсвиты тересвинской свиты верх-
него тартона в разрезе у с. Данилово на северо-восточном крыле Данилово-
Тереблянской антиклинали, а также в керне скв. 2 на юго-западном ее крыле
около с. Сокирица в пределах одноименного клиноптилолитового месторожде-
ния. Данилово-Тереблянская антиклиналь имеет явно выраженное асимметричное
строение: она характеризуется крутым падением пластов северо-восточного
крыла (углы падения 30–45°) и более пологим — юго-западного (5–10°).
Нанковская подсвита представлена горизонтом риолит-дацитовых туфов мощ-
ностью 150–200 м, разделенным залегающей в средней части пачкой аргил-
литов на два подгоризонта — верхний и нижний. Оба подгоризонта имеют сход-
ное строение: в основании залегают псефито-псаммитовые разности, постепен-
но переходящие в псаммитовые, псаммито-алевритовые и, наконец, в алеврито-
пелитовые туфы и туффиты.

Жисмондин был установлен и изучен в шлифах образцов, отобранных из
псаммитовых туфов. Последние определяются как витрокристаллокластические;
содержание обломков в них составляет от 20 до 40% (из них плагиоклазов
40–50, кварца 30–40, стекла 10–30%), размер обломков колеблется от
0,03 до 0,6 мм, преобладают обломки величиной 0,3–0,5 мм. Основная мас-
са сложена тонкими пепловыми частицами. В туфах постоянно присутствует
незначительное количество кальцита, биотита, мусковита, хлорита.

Жисмондин замещает в туфах обломки вулканического стекла, тонкую пеп-
ловую связующую массу, а также выполняет поры и пустоты. Он идентифици-
руется по характерным кристаллооптическим особенностям. Под микроскопом
кристаллы жисмондина представляют собой призмы, удлиненные или не сов-
сем правильные ромбы; иногда они характеризуются гексагональными среза-
ми. Размеры кристаллов колеблются от 0,012х0,039 до 0,044х0,074 мм.
Показатели преломления (по замерам в иммерсионных препаратах) 1,540 —
1,535, двупреломление 0,008–0,010. В ромбовидных срезах наблюдается
двойниковое строение (рисунок). Двойники и сростки погасают неодинаково.



Кристаллы жисмондина под микроскопом; стрелкой показано характерное двойниковое погасание (размер кристалла $0,021 \times 0,038$ мм); с анализатором

По отношению к биссектрисе острого угла ромба угол погасания составляет ~ 90 или $\sim 5^\circ$, причем погасание охватывает одну из половин двойника. Такое погасание характерно только для жисмондина [Винчелл, Винчелл, 1953].

Редкая рассеянная вкрапленность жисмондина (содержание не превышает $0,5-1,0\%$) постоянно отмечается в псаммитовых туфах обоих подгоризонтов нанковской подсвиты. В вышележащих алевроито-пелитовых туфах он обнаружен не был.

В обоих изученных разрезах с жисмондином ассоциирует анальцит, клиноптилолит, морденит и монтмориллонит, также замещающие обломки стекла или развивающиеся по цементирующей массе, причем при сходном общем видовом составе ассоциаций наблюдается существенная разница в характере распределения и количественных соотношений цеолитовых минералов в северо-восточном и юго-западном участках антиклинальной структуры. В разрезе туфогенного горизонта у с. Данилово доминирующим цеолитом является анальцит, развитый во всех литологических разностях пород. Содержание клиноптилолита возрастает только в алевроитовых разностях туфов в основном в северо-западном направлении по простирацию антиклинальной складки, в юго-восточном же направлении он практически отсутствует. В разрезе у с. Сокирница развиты существенно клиноптилолитовые туфы, залегающие в приподнятом тектоническом блоке юго-западного крыла. Псефито-псаммитовые и псаммитовые туфы с клиноптилолитом, анальцитом, морденитом и жисмондином сменяются вверх по разрезу алевроитовыми и алевро-пелитовыми разностями, почти нацело замещенными клиноптилолитом. Анальцит же появляется лишь в кровле туфового горизонта и зонах дробления. По оси антиклинальной складки проходит практически граница между существенно анальцитизированной и существенно клиноптилолитизированной зонами.

Таким образом, наблюдается структурно-тектонический контроль специфики цеолитовой минерализации на фоне сходного для обеих структурных зон литологического строения туфогенной толщи, сформировавшейся в единой фациальной обстановке нормального мелководного моря. Это может свидетельствовать о важной роли вторичных наложенных процессов в формировании окончательного облика ассоциаций цеолитовых минералов. Наиболее сложная из них — с участием жисмондина — типична, как уже отмечалось выше, для более пористых крупнозернистых разностей туфов. По-видимому, высокая проницаемость пород этих пластов способствовала более интенсивному проникновению в них поствулканических гидротермальных растворов с последующей переработкой туфогенного материала в полиминеральный цеолитовый агрегат.

Литература

- Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1974.
Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М.: ИЛ, 1953.
Ильинская М.Н. Цеолитизация туфогенных песчаников Березовской свиты. — Докл. АН СССР, 1960, т. 132, № 1.
Клитченко М.А., Супрычев В.А. Ферьерит, жисмондин и анальцим из мончикитов и камптонитов южной части Донбасса. — Доповіді АН УРСР. Сер. Б, 1974, № 8.

УДК 549.623.67:553.08

М.В. ЭЙРИШ, З.Н. ЭЙРИШ, Н.В. ЛЕПЕШИНСКАЯ,
В.И. ШУЛЕПОВА

ВЫДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОГО КОМПОНЕНТА ЦЕОЛИТОВ

Монтмориллонит является компонентом многих природных цеолитов, в которые он входит в форме самостоятельного минерала или смешаннослойных образований. Широкие вариации его содержания и малые размеры глинистых частиц, прочно сцементированных с минералами цеолитовой породы, затрудняют их разделение и анализ.

В работе Г.Ю. Бутузовой [1964] для отделения клиноптилолита от монтмориллонита, кварца и других примесных компонентов предлагалось выделенную из породы фракцию 0,01–0,001 мм обрабатывать тяжелой жидкостью (уд. вес. 2,3). Однако чистой мономинеральной фракции цеолита получить не удалось. Все исследованные образцы содержали 5–10% примесей, главным образом монтмориллонита и кварца. По другой методике [Ситникова, 1968] проба многократно размешивалась в дистиллированной воде и суспензия центрифугировалась в течение 3–5 с. Основная масса цеолита осаждалась. Отмученную часть отбрасывали. Этим способом также не удалось выделить чистый цеолит; максимальное обогащение составляло 80–90%. Лучшие результаты достигнуты в работах В.И. Муравьева [1974] и И.А. Белицкого с сотрудниками [1973]. Кроме традиционной обработки обогащенной цеолитовой фракции тяжелой жидкостью (бромформом, диметилформамидом, уд. вес 2,18), авторами использовались и другие приемы. Предварительно осуществлялось "утяжеление" частиц монтмориллонита [Муравьев, 1974] путем высушивания пробы в условиях высокого вакуума. При этом происходило сжатие слоев до 10 Å и повышение плотности частиц примерно на 25%.

При центрифугировании цеолиты оставались во взвешенном состоянии и затем отфильтровывались. На основе всестороннего исследования цеолитов ряда месторождений [Белицкий и др., 1973] был сделан вывод, что для разных цеолитовых пород необходимо использовать различный комплекс методик. Некоторые авторы указывают на то, что особо тонкое прораствание цеолитовых и монтмориллонитовых частиц обуславливает трудность разделения именно этих минералов.

В предлагаемых нами методиках использовались специфические особенности монтмориллонита: предельно малые размеры и высокая степень гидратации глинистых частиц в водных суспензиях, что предопределяет повышенную устойчивость частиц во взвешенном состоянии. Более полное отделение глинистого компонента достигалось при ультразвуковой и определенной солевой обработках. Содержание монтмориллонитового компонента в исходной цеолитовой породе и в отдельных выделенных фракциях определялось с помощью высокочувствительного и экспрессного метода адсорбционного люминесцентного анализа (метод АЛА) [Эйриш и др., 1975].

Были исследованы образцы цеолитов четырех месторождений, описанные и любезно переданные нам В.В. Власовым [Булка и др., 1978]. В табл. 1 и 2 приведены данные химического анализа и минерального состава исходных проб.

Таблица 1

Химический состав (вес.%) образцов цеолитов

Месторождение	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Айдаг	66,40	-	11,40	1,41	-
Сокирица	67,35	-	12,01	1,25	0,42
Морденитовое	66,46	0,16	11,10	2,27	0,33
Карадаг	71,70	0,07	10,94	0,50	0,58

Методика разделения. На схеме показаны виды и последовательность операций обработки цеолитовой породы.

Подготовка пробы. Природный образец дробили, затем растирали в ступке до размера частиц 0,01–0,05 мм. Более тонкое измельчение нежелательно, так как при этом может разрушаться структура цеолита и мелкие частицы будут попадать в глинистую фракцию.

Солевая (А) или водная (Б) обработка. Навеску полученного порошка (20 г) помещали в фарфоровую чашку и проводили солевую или водную обработку: тщательно растирали резиновым пестиком при постепенном добавлении небольших порций солевого раствора или воды до образования вначале густой пасты, а затем суспензии, которую сливали в стакан емкостью 1 л. Общий объем раствора брали из расчета 40 мл на 1 г. При солевой обработке применяли смесь равных объемов растворов пирофосфата натрия (концентрация 10 г/л) и трилона Б (50 г/л). Суспензию в стакане оставляли на несколько часов (обычно на ночь).

Нагревание суспензии. Оно проводилось на водяной бане в течение 1 ч.

Ультразвуковая обработка. Охлажденную суспензию порциями по 150–200 мл подвергали действию ультразвука в течение 5 мин на установке УЗДН-1 при частоте 22 кГц.

Декантация. После энергичного перемешивания и отстаивания в течение 5 мин верхний слой жидкости осторожно сливали через сифон. Осадок заливали дистиллированной водой и повторяли операцию декантации до тех пор, пока водный слой не становился прозрачным. Осадок (I цеолитовая фракция) анализировался на содержание монтмориллонита, повторяли декантацию.

Для анализа пипеткой отбирали 1 мл взмученной суспензии, добавляли 4 мл дистиллированной воды и вводили порцию (0,05 мл) раствора титранта (смесь красителей хризоидина и родамина 6Ж общей концентрацией 0,0023 н).

Таблица 2

Минеральный состав цеолитов по данным рентгеновского анализа [Власов, Волкова, 1974]

Месторождение	Содержание, %		Другие минералы
	клиноптилолита	морденита	
Айдаг	82	-	Монтмориллонит, кварц, слюда, кальцит
Сокирица	83	-	Монтмориллонит (?), слюда, полевой шпат
Морденитовое	20	41	Монтмориллонит, слюда
Карадаг	-	52	Монтмориллонит (?), кварц, слюда, полевой шпат

CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Сумма
2,90	0,38	2,24	1,56	13,53	99,62
2,16	0,92	3,41	2,26	9,04	99,84
4,14	0,41	1,92	0,55	11,99	99,33
1,39	0,58	2,90	2,31	8,69	99,65

Если от первой порции титранта наступало насыщение обменной емкости и в растворе появлялось яркое желто-зеленое свечение (в ультрафиолетовых лучах), то фракция I считалась цеолитом, очищенным от монтмориллонита. Если на титрование требовалось более двух порций титранта, это свидетельствовало о наличии примеси монтмориллонита. Дополнительным качественным признаком служило образование всплывающего коагулята органо-монтмориллонитового комплекса¹. На такое определение затрачивается несколько минут.

Разделение смешанной глинисто-цеолитовой фракции центрифугированием. Все сливы после декантации собирали вместе и центрифугировали: 1) при 2000 об/мин в течение 10 мин. отделяли осадок II цеолитовой фракции; 2) центрифугат-1 повторно центрифугировали при 4000 об/мин в течение 15 мин.; осадок обычно представлял собой тонкодисперсную полиминеральную фракцию III; 3) оставшийся центрифугат-2 упаривали и получали преимущественно глинистую фракцию IV. При солевой обработке (методика А) в последний центрифугат попадали свободные соли. Для их удаления подсушенную IV фракцию промывали 70%-ным этиловым спиртом.

Если ставилась задача очистки от монтмориллонита II цеолитовой фракции, то осадок после центрифугирования в течение 10 мин. заливался дистиллированной водой и анализировался на присутствие монтмориллонита. При наличии монтмориллонита вся II фракция взмучивалась и снова центрифугировалась при 2000 об/мин. Эти операции повторяли до тех пор, пока методом АЛА не устанавливалось отсутствие монтмориллонита.

Присутствие и содержание монтмориллонитового компонента во фракциях II - IV определялось после их высушивания по величине ОЕ фракции.

Экспериментальные данные и их обсуждение. Для каждого образца цеолита было выделено восемь фракций (по четырем методикам А и Б). Фракции высушивались, взвешивались и анализировались методом АЛА и рентгеновским дифрактометрическим анализом. Полученные результаты приведены в табл. 3. Данные количественного соотношения фракций (выход фракций, %, см. колонки 3 и 7) представляют собой среднее арифметическое из двух-трех параллельных опытов, величины обменной емкости ОЕ (колонки 4 и 8) - из 4-5 определений. В колонках 5 и 9 даны характеристики коагулята органо-монтмориллонитового комплекса, получаемого при титровании образца раствором органических красителей (см. табл. 3).

Анализ полученных данных показывает, что основную долю в исходных пробах составляют цеолитовые фракции I (60-70%) и II (15-40%). Выход обогашенной глинистой фракции IV зависит как от цеолитовой породы, так и от методики выделения и составляет 1-6%. С помощью солевой обработки обычно удается провести разделение более полно.

Обменная емкость изученных исходных цеолитов, определенная по методу АЛА, составляет 5,5-8,5 мг-экв на 100 г. При этом вид и объем коагулята заметно отличаются у разных цеолитов. Во всех случаях имеется всплывающий коагулят и плотный осадок. ОЕ фракций значительно разнится. Минимальные

¹ На искусственных монтмориллонит-цеолитовых смесях установлено, что методом АЛА фиксируется присутствие даже ~2% монтмориллонита.

Таблица 3

Характеристики исходных цеолитов и выделенных из них фракций

Месторождение	Фракция	Методика А		
		Выход фракции, %	ОЕ, мг·экв / 100 г	Вид и объем коагулята, h, мм
1	2	3	4	5
Айдагское	Исходная	-	8,5	4 (а); 2 (г)
	I	60,3	2,5	2 (г);
	II	27,5	3,8	1 (а); 1 (г)
	III	3,3	22,0	10 (а);
	IV	0,9	34,0	20 (а)
	Сумма	92,0		
Сокирница	Исходная	-	5,5	1 (а); 3 (в)
	I	65,6	2,5	2 (г)
	II	26,5	8,8	2 (а); 1 (г)
	III	3,4	8,8	3 (а)
	IV	3,4	52	10 (а)
	Сумма	98,9		
Карадагское	Исходная	-	8,0	2 (а); 7 (в)
	I	67,5	2,5	1 (г)
	II	27,1	4,5	1 (а); 1 (г)
	III	1,5	20	20 (а)
	IV	5,2	57,0	30 (а)
	Сумма	99,5		
Морденитовое	Исходная	-	5,5	3 (а); 1 (г)
	I	63,4	2,5	1 (г)
	II	29,4	5,0	2 (а); 1 (г)
	III	4,9	13,8	10 (а)
	IV	1,6	40	25 (а)
	Сумма	99,3		

Примечание. Вид коагулята: всплывающий (а), плавающий (б), рыхлый оседающий (в), плотный зернистый осадок (г). Объем коагулята и осадка пропорционален высоте слоя его в пробирке (h, мм).

величины (2,5 мг·экв) характерны для I фракции, а максимальные (30-57 мг·экв) для IV фракции.

По данным рентгеновского анализа в первых фракциях присутствие монтмориллонита не обнаружено. Соответствующие этой фракции низкие величины ОЕ (2,5) свидетельствуют о том, что процесс обмена крупных катионов красителей идет только на наружных поверхностях цеолитовых зерен, а внутренние полости для них не доступны вследствие малого размера цеолитовых "окон".

Во II фракцию нередко попадают небольшие примеси монтмориллонита (ОЕ > 2,5) (см. табл. 3). Качественным подтверждением служит наличие всплывающего коагулята. Для отделения монтмориллонита требуется повторная декантация этой фракции (см. выше).

Методика А		Методика Б		
Содержание монтморилло-нитового компонента, %	Выход фракции, %	ОЕ, $\frac{\text{мг}\cdot\text{экв}}{100 \text{ г}}$	Вид и объем коагулята, мм	Содержание монтморилло-нитового компонента, %
6	7	8	9	10
6,0	-	8,5	4(б); 2(г)	6
0	42,8	3,8	1(а); 1(г)	~2
~2	39,6	3,8	1(а); 1(г)	~2
20	4,5	7,5	10(а)	7
32	6,4	31,5	30(а)	30
	<u>93,3</u>			
3	-	5,5	1(а); 3(в)	3
0	62,7	3,8	2(г)	0
6	29,9	6,5	1(а); 1(г)	4
6	2,8	8,8	10(а)	7
50	2,8	26	15(а)	25
	<u>98,2</u>			
5	-	8,0	2(б); 1(г)	6
0	75,5	2,5	1(г)	0
~2	15,4	3,8	1(а); 1(г)	~2
18	1,3	11,5	15(а)	10
55	2,7	31,5	20(а)	30
	<u>95,2</u>			
~3	-	5,5	3(а); 1(г)	~3
0	74,0	2,5	1(г)	0
~3	21,8	2,5	2(г)	0
11	1,9	13,8	5(а)	12
38	1,3	38	15(а)	36
	<u>99,0</u>			

В основном монтмориллонит концентрируется в более тонких фракциях III и особенно IV. Величина ОЕ для фракций IV, полученных по методике А, находится в пределах 34–57 мг·экв, а по методике Б – 26–38 мг·экв. Очевидно, в процессе трилон-пирофосфатной обработки в обменный комплекс глины вводятся ионы Na^+ , достигается лучшая диспергация монтмориллонитовых частиц и отделение их от зерен цеолитов и других примесных минералов. Рентгеновским анализом присутствие монтмориллонитового компонента в этих фракциях фиксируется в виде интенсивных базальных рефлексов со значениями d_{001} , равными 11,8–13,6 Å для воздушно-сухих препаратов и 18 Å для насыщенных этиленгликолем. Вторым основным компонентом этих фракций является цеолитовый минерал.

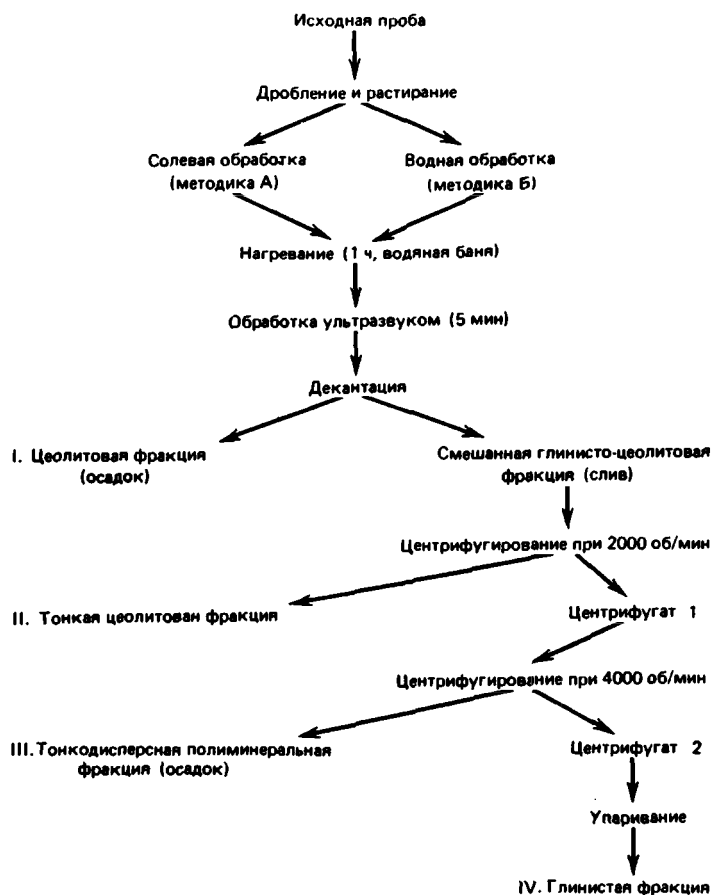


Схема разделения породы

При расчете содержания монтмориллонитового компонента принимается, что ОЕ чистого монтмориллонита составляет около 100 мг·экв на 100 г глины [Эйриш, Башко, Двореченская и др., 1975], ОЕ цеолитов, определяемое по сорбции крупных катионов органических красителей, равно ~ 3 мг·экв/100 г; минералы-примеси (кварц, споду, полевые шпаты) не обладают заметной обменной емкостью. Расчет ведется по формуле

$$\% \text{ MM} = \text{OE} - \text{OE}_{\text{цеол}} \cdot N,$$

где % MM – содержание монтмориллонита (в %); ОЕ – обменная емкость исходной цеолитовой породы или выделенной фракции; N – содержание цеолитового компонента в анализируемой пробе (в %).

Содержание монтмориллонитового компонента в исходных пробах цеолитов составляет 3–6%, а в отдельных фракциях варьирует от нуля до 55% (см. табл. 3). Используя данные о количестве отдельных фракций и содержании в них монтмориллонитового компонента, можно рассчитать процент монтмориллонита в исходных пробах цеолитов. Однако следует отметить, что полученные таким образом цифры (0,7–3,8%) обычно занижены по сравнению с данными прямого титрования исходных проб (3–6%). Это объясняется тем, что в основном монтмориллонит входит в самые тонкие фракции, выделение которых включает большое число операций, в том числе разбавлений, обуславливающих неизбежные потери.

В результате проведенного исследования установлено присутствие монтмориллонитового компонента во всех изученных пробах цеолитов. Показана целе-

сообразность использования ультразвуковой, а также специальной солевой обработок для достижения возможно полного отделения глинистых частиц монтмориллонитового компонента от зерен цеолитов и других минералов исходной породы. Выявлены особенности распределения монтмориллонита по отдельным фракциям. Эффективный контроль за степенью отделения от цеолитов и экспрессные определения содержания монтмориллонитового компонента в исходных пробах и выделенных фракциях осуществлялся методом АЛА.

Литература

- Белицкий И.А., Юнусов Т.С., Никитина В.И. Выделение мономинеральных фракций некоторых природных цеолитов. – Геол. и геофиз., 1973, № 7.
- Будка Г.Р., Варфоломеева Е.К., Винокуров В.М. и др. Комплексное исследование цеолитов месторождений СССР методами рентгенографии, ЭПР, ЯМР и ИК-спектроскопии. – В кн.: Тезисы докладов Всесоюзного семинара "Геология, генезис и использование природных цеолитов". М., 1978.
- Бутузова Г.Ю. К познанию цеолитов гейландитовой группы. Цеолит из палеогенных отложений юга СССР. – Литол. и полезные ископ., 1964; № 4.
- Власов В.В., Волкова С.А. Рентгенографический количественный минералогический анализ цеолитовых (клиноптилолитовых) пород. – В кн.: Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1974, № 10.
- Муравьев В.И. К методике выделения цеолитов из осадочных пород. – Литол. и полезные ископ., 1974, № 6.
- Ситникова З.И. Аутигенные цеолиты из меловых отложений Южного Зауралья. – Минерал. сб. Уф. АН СССР, 1968, № 8.
- Эйриш М.В., Бацко Р.С., Двореченская А.А. и др. Адсорбционный анализ глинистых минералов с применением органических красителей. – Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1975, № 4.

УДК 549.67:549.091.5

Е.Ф. ДОЛГОПОЛЬСКАЯ, М.Я. КАЦ

МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦЕОЛИТОВ С РАЗМЕРОМ ЗЕРЕН 5-50 МКМ

Количественный анализ гетерогенности минералов позволяет получить существенно большую генетическую информацию, чем при исследовании "мономинеральных" образцов [Кац, 1977]. Он был успешно использован при исследовании ряда минералов с размером зерен > 50 мкм – кварца из кристаллических и осадочных пород, глобулярного глауконита из пород различного генезиса, синтетических алмазов и др. В работе Т.Н. Соколовой и др. [1978] показана перспективность такого анализа при исследовании минералов и минеральных агрегатов пеплового туфа с размером зерен > 10 мкм. В данной статье описано устройство (в двух вариантах), приспособленное для количественного анализа гетерогенности цеолитов при размерах зерен > 5 мкм.

Принцип метода. Работа колонок со ступенчатым изменением плотности жидкости для зерен с размером > 50 мкм описана ранее [Кац, 1977]. Однако если этим способом анализировать образцы с размером зерен < 50 мкм, то при той же технологии процесс будет другим. Вначале практически все зерна останутся в первой, самой легкой рабочей жидкости и поднимутся вверх вместе с ней, а на стыках жидкостей совсем не будет зерен из-за малой скорости их движения вниз, к своим равновесным плотностным уровням через жидкости с меньшей плотностью. С течением времени зерна будут падать, проходя слои жидкости, плотности которых меньше, задерживаясь на границе той

Расчетная плот- ность исходных жидкостей, г/см ³	Контроль плотно- сти исходных жид- костей реперами плотности, г/см ³	Расчетная плот- ность жидкостей, выливаемых из прибора, г/см ³	Емкость	
			1	
2,0924	2,0928 т	2,0924	2,1047 в	
	2,092 в	2,1023	2,127 т	
2,1125	2,127 т			
		2,1228	2,127 в	
2,1330	2,127 в			
2,1535	2,155 т	2,1433	2,155 т	
2,1740	2,155 в	2,1638	2,155 в	
2,1945	2,187 в	2,1843	2,187 т	
	2,2014 т			
2,2115	2,2014 в	2,2048	2,187 в	
2,2355	2,254 т	2,2253	-	
		2,2458	2,254 т	
2,2560	2,254 в		2,2653 т	
	2,2653 т			
		2,2663	2,254 в	
2,2765	2,2653 в		2,2653 в	
		2,2868	-	
2,2970	2,2986 т			
	2,2952 в			

Примечание. т - тонет, в - всплывает, ф - флотирует.

жидкости, плотность которой больше плотности зерен, т.е. с течением времени зерна будут делиться по плотности и собираться в страты. Если время, необходимое для образования агрегатов при данных условиях эксперимента, меньше времени, необходимого для достижения зернами своих равновесных уровней, то делиться по плотности будут и агрегаты. Чтобы делились зерна, необходимо препятствовать образованию агрегатов.

Известно, что при интенсивном перемешивании жидкости с зернами их агрегаты разрушаются. Установлено, что то же происходит и при пропускании жидкости с зернами через узкий зазор. После установления в емкости 3 (рис. 1) ступенчатого изменения плотности жидкости и введения исследуемого образца с размером зерен 5-50 мкм с течением времени зерна собираются в агрегаты, что легко фиксируется визуально. Разрушение агрегатов зерен осуществляется следующим образом. Через воронку 1 на дно нижней емкости 3 подают самую тяжелую жидкость, которая выталкивает рабочие жидкости со ступенчатым изменением плотности вместе с зернами из нижней емкости 3 через перетяжку 4 с узким кольцевым зазором в среднюю емкость 2. В дальнейшем переливание жидкости осуществляется иначе. Закрыв верхнюю емкость 1 шлифом, в ней создают разрежение: самая тяжелая жидкость вытягивается из нижней емкости 3 в верхнюю 1 через капиллярный отросток воронки. При этом жидкость со ступенчатым изменением плотности и зернами будет проходить через тот же зазор из средней емкости 2 в нижнюю 3. В момент, когда вся тяжелая жидкость перейдет в верхнюю емкость, а жидкость со ступенчатым изменением плотности - в нижнюю, в воронку 1 подают воздух. При этом жидкость со ступенчатым изменением плотности через тот же зазор перейдет в среднюю емкость 2, а тяжелая жидкость - в нижнюю емкость 3.

Контроль плотности выливаемых из прибора жидкостей реперами плотности (в шести опытах), г/см³

цилиндра 100 см ³		Емкость цилиндра 250 см ³		
2	3	1	2	3
		2,092 в		2,1047т
2,1047 в	2,1047 в	2,09282 т	2,1047 в	2,09282 в
2,127 т	2,127 т	2,127 т	2,127 т	2,127 т
2,127 ф	2,127 в	2,127 ф	2,127 в	2,127 т
2,155 т	2,155 т	2,155 т	2,155 т	2,155 т
2,155 в	2,155 в	2,155 в	2,155 в	2,155 в
2,187 в	2,187 ф	2,187 т	2,187 в	2,187 т
-	2,187 в	2,187 в	2,187 в	2,187 в
2,254 т	-	2,254 т	2,254 т	2,254 т
2,254 в	2,254 т	2,254 т	2,254 т	2,254 т
2,2653 т	2,2653 т	2,2653 ф	2,2653 т	2,2653 ф
2,254 в	2,254 в	2,254 в	2,254 в	2,254 в
2,2653 в	2,2653 ф	2,2653 ф	2,2653 т	2,2653 ф
-	-	-	-	-

В процессе пропускания жидкости через зазор агрегаты разрушаются (это фиксируется визуально), а ступенчатое изменение плотности жидкости остается, о чем свидетельствуют приводимые ниже контрольные опыты. Такое переливание жидкости с зернами через зазор с целью разрушения агрегатов по мере их появления производят эпизодически в течение всего времени движения зерен к своим равновесным плотностным уровням. Это время оценивают по закону Стокса исходя из размера зерен, ширины интервала плотностных фракций и, естественно, вертикального пути, проходимого зернами. По истечении этого времени выделяют плотностные фракции зерен.

Через воронку 1 на дно нижней емкости 3 вводят дополнительно самую тяжелую жидкость, которая через боковой отвод 5 из емкости 2 выталкивает жидкость со все увеличивающейся плотностью вместе с разделенными плотностными фракциями зерен образца. Разбавив рабочие жидкости в растворителе и промыв зерна каждой фракции в спирте, их собирают и сушат, а затем взвешивают на аналитических весах. Это позволяет построить гистограмму распределения зерен по плотности. Опыт показал, что при размерах емкостей примерно 100 мл в приборе можно делить навески до 200 мг при размере зерен 5-50 мкм. По-видимому, для деления больших навесок образца необходимо во столько же раз увеличить объем емкостей в устройстве [Кац, Долгопольская, 1979].

Контрольные опыты ставились, чтобы установить влияние многократного переливания из емкости 3 в емкость 2 и наоборот через узкий зазор (см. рис. 1) жидкости со ступенчатым изменением плотности на характеристики ступенчатого изменения плотности, а также получить воспроизводимость гистограмм распределения зерен по плотности для образцов с размером зерен 5-50 мкм описываемым методом.

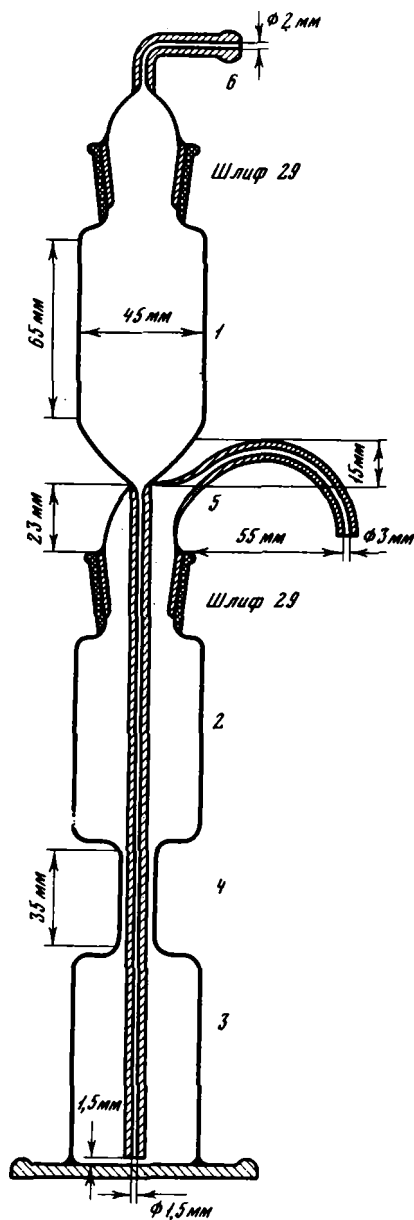
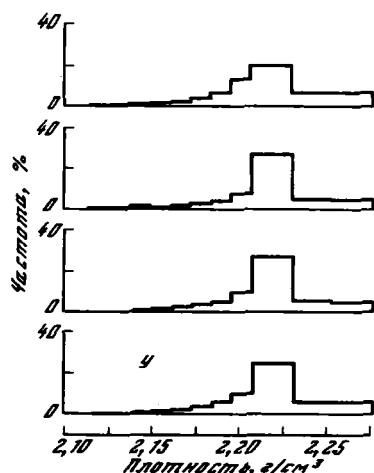


Рис. 1. Устройство для деления минералов с размером зерен 5-50 мкм на фракции в узких пределах плотности методом ступенчатого изменения плотности жидкости с разрушением образующихся агрегатов зерен

1 - воронка (верхняя емкость) с капиллярным отростком до дна нижней емкости; 2 - средняя емкость; 3 - нижняя емкость; 4 - узкий кольцевой зазор между средней и нижней емкостями (шириной 1-1,5 мм); 5 - отвод на верху средней емкости; 6 - отвод у шлифа воронки

Рис. 2. Воспроизводимость гистограмм распределения клиноптилолита из эоценовых отложений Атлантического океана (размер зерен 5-10 мкм). Внизу - усредненная гистограмма (У). В крайних фракциях справа - зерна с плотностью $\rho > 2,253 \text{ г/см}^3$



Многократное переливание. Проведено три независимых идентичных контрольных опыта. С помощью двух пар реперов были заготовлены две исходные жидкости с плотностью 2,0924 и 2,2970 г/см³ (смесь бромформа и диметилформамида). Из них путем смешения с интервалом 10% по объему составили рабочие жидкости (таблица). Для получения ступенчатого изменения плотности жидкости на дно емкости 3 (объемом ~100 мл) заливали по 10 мл каждой рабочей жидкости. Затем жидкость со ступенчатым изменением плотности переливали: из емкости 3 в емкость 2 и наоборот 21 раз. После этого, как и при всех экспериментах при делении зерен размером 5-50 мкм, жидкость выливалась из прибора через боковой отвод 5 путем наливания самой тяжелой жидкости на дно емкости 3: вначале отбирали 5 мл (половину объема первой самой легкой жидкости), а затем по 10 мл, куда должно было попадать по 5 мл смежных жидкостей, вследствие чего их плотности должны были равняться средней плотности этих жидкостей. Расчетная плотность выливаемых жидкостей приведена в таблице (см. таблицу).

Здесь же приведены результаты контроля реперами плотности выливаемых из прибора жидкостей. Их плотности должны несколько отличаться от рассчитанных по ряду причин: за счет возможного перемешивания смежных жидкостей на контактах, если переливание сопровождается даже небольшой турбулентностью; за счет перемешивания рабочих жидкостей с пленками жидкости на поверхности емкостей 2 и 3 при переливании и т.п. Учитывая, что в экспериментах при делении минералов жидкость со ступенчатым изменением плотности переливалась через зазор лишь 7 раз, а в контрольных опытах 21 раз и что максимальное отклонение плотности выливаемых жидкостей от расчетной не превышает $0,02 \text{ г/см}^3$, т.е. на порядок меньше всего интервала ступенчатого изменения плотности в экспериментах ($0,2 \text{ г/см}^3$), следует признать, что результаты приведенных контрольных опытов (см. таблицу) являются вполне удовлетворительными.

Аналогичный контроль был проведен и для второго варианта устройства (см. рис. 1), имевшего больший объем емкости (примерно 250 мл). Отличие заключалось лишь в том, что каждой жидкости заливало не по 10, а по 20 мл; кроме того, в емкость 2 были введены контрольные реперы с плотностью 2,127; 2,155; 2,187; 2,2014 г/см^3 (см. таблицу). Положение контрольных реперов в емкости 2 фиксировалось визуально. При каждом новом переливании жидкости они устойчиво оставались на тех же уровнях, на которых находились вначале при образовании колонки со ступенчатым изменением плотности жидкости. Таким образом, можно считать доказанным, что при переливании жидкости через узкий зазор (см. рис. 1) ступенчатое изменение плотности жидкости практически не меняется.

Воспроизводимость гистограмм распределения. Такие контрольные опыты проведены на образце клиноптилолита в осадке Атлантического океана (см. статью А.Г. Коссовской и др. в настоящем сборнике). Опыты проводились на том же приборе (см. рис. 1). В каждом опыте использовалась навеска в пределах до 200 мг; жидкость со ступенчатым изменением плотности и зернами переливалась через узкий зазор 7 раз по мере визуального установления образующихся агрегатов зерен; образец делился на 11 фракций с шагом $0,01$ и $0,02 \text{ г/см}^3$ в пределах плотности $2,10$ – $2,28 \text{ г/см}^3$ (рис. 2).

Контроль выделяемых плотностных фракций реперами плотности (см. таблицу) и воспроизводимость гистограмм распределения (см. рис. 2) дают представление о точности описываемого метода ступенчатого изменения плотности жидкости при делении образцов цеолитов с размером зерен 5 – 50 мкм .

С помощью устройства (см. рис. 1) было показано, что клиноптилолит из меловых отложений Индийского океана с размером зерен 5 – 10 мкм гетерогенен. Плотность зерен лежит в области $2,09$ – $2,25 \text{ г/см}^3$. В легких фракциях преобладают таблитчатые, в тяжелых – в основном призматические и короткостолбчатые кристаллы. Эти фракции отличаются и по характеру дифрактограмм (различие основных рефлексов), и по присутствию тонкодисперсной фазы кварца (в легких – практически нет), и по термостойкости (легкие – менее стойкие), и по форме под электронным микроскопом (легкие – более корродированы).

Литература

- Кац М.Я. Анализ гетерогенности минералов. – Труды ГИН АН СССР, 1977, вып. 306.
Кац М.Я., Долгопольская Е.Ф. Количественный анализ гетерогенности минералов с размером зерен 5 – 50 мкм методом ступенчатого изменения плотности. – Литол и полезные ископ., 1979, № 6.
Соколова Т.Н., Кац М.Я., Долгопольская Е.Ф. Минералогическое изучение пеплового туфа из соленосной толщи купола Индер. – Литол. и полезные ископ., 1978, № 1.

Рис. 5. Филлипсит из современной пелагической глины центральной части Тихого океана

1 - глобулярные образования "гелеподобного" материала, раскристаллизовавшегося в кристаллы филлипсита ($\times 50$); 2-4 - глобулярные образования, в которых отчетливо видны торцовые грани нарождающихся кристалликов филлипсита (сканирующий электронный микроскоп); 5 - кристалл филлипсита с зонами роста, представленными филлипситом (F), родохрозитом (R) и окислами марганца (Mn) ($\times 400$); 6 - кристалл филлипсита из меловых отложений Тихого океана (обр. 20-2-6-134-139), сильно разрушенный и замещенный глинистыми минералами и клиноптилолитом (?) (сканирующий электронный микроскоп)

Рис. 6. Абиогенные глобулярные образования клиноптилолитов и детали их строения

1 - глобулярные образования клиноптилолита, выделенные из кремнисто-глинистой породы (обр. 27-259-9-2-90-92) ($\times 50$); 2 - легкий "шар", плотность 2,1, почти нацело состоящий из агрегатов клиноптилолитовых кристаллов ($\times 200$, сканирующий электронный микроскоп); 3, 4 - неправильные, часто разьединенные глинистыми минералами кристаллики клиноптилолита внешней оболочки шара ($\times 2000$, сканирующий электронный микроскоп); 5, 6 - прекрасно образованные клиноптилолиты в полостях и кавернах, вскрывающих внутренние зоны шара ($\times 2000$, сканирующий электронный микроскоп)

Рис. 7. Глобулярные образования клиноптилолита с реликтами биогенной структуры

1 - "шар" из обр. 27-259-9-2-90-92 с сохранившимися реликтами структуры радиолярий, плотностью 2,18 ($\times 200$, сканирующий электронный микроскоп); 2, 3 - деталь поверхности шара; хорошо видны сохранившиеся элементы - биогенная структура радиолярий (2 - $\times 800$, 3 - $\times 2000$, сканирующий электронный микроскоп); 4, 5 - агрегат корродированных кристалликов клиноптилолита поверхности шара (соответственно $\times 2000$ и 4000 , сканирующий электронный микроскоп); 6 - "цепочка" кристаллов клиноптилолита, по-видимому, наследующая элемент биогенной структуры радиолярии, в верхнем правом углу розетка листочков смектита (сканирующий электронный микроскоп)

Рис. 8. Глобулярные образования биогенной природы с кристалликами клиноптилолита

1 - хорошо сохранившаяся структура радиолярии в "тяжелых шарах" с плотностью больше 2,2 ($\times 200$, сканирующий электронный микроскоп); 2 - деталь структуры поверхности шара, в правом нижнем углу агрегат мелких пластинчато-таблитчатых кристалликов клиноптилолита ($\times 4000$, сканирующий электронный микроскоп); 3 - увеличенная деталь с пластинчато-таблитчатыми кристалликами клиноптилолита и игольчатыми образованиями ферримонтмориллонита предыдущего снимка ($\times 8000$, сканирующий электронный микроскоп); 4 - расколотый шар с хорошо сохранившейся биогенной структурой, на внутренней стенке агрегат лептисфер крестообразиты ($\times 400$, сканирующий электронный микроскоп); 5 - деталь строения агрегата лептисфер ($\times 4000$, сканирующий электронный микроскоп); 6 - хорошо образованные кристаллы клиноптилолита в пустотах радиолярии, окруженные розетковидными агрегатами крестообразиты ($\times 8000$, сканирующий электронный микроскоп)

Рис. 9. Типы клиноптилолитовых кристаллов

1 - таблитчатые корродированные кристаллы из клиноптилолитов красной глубоководной глины. Тихий океан, мел (обр. 20-198А-4-3-110-112); 2 - призматические кристаллы клиноптилолита из кремнисто-радиоляриевой породы. Атлантический океан, эоцен (обр. 2-8А-9-1-33-35)

К статье С.И. Шуменко

Рис. 1. Морфология цеолитов из разновозрастных осадочных пород

1 - таблитчатый кристалл гейландита из плиоценовых отложений Пририла (район Асуана); 2 - таблитчатый кристалл цеолита с наросшими на нем тридимит-крестообразитовыми каркасными сферами из меловых отложений Курской области; 3 - кристаллы цеолитов с наросшими на них тридимит-крестообразитовыми сферами в палеогеновых опоконидных породах г. Харькова; 4 - брусковидные кристаллы клиноптилолита из керна скв. 380А (обр. 73-2-5-18) судна "Гломар Челленджер" в Черном море

Рис. 4. Морфология цеолитов из вулканогенных пород

1 - агрегат кристаллов филлипсита, развивающихся на частице вулканического стекла. Каньон Стромболи (Средиземное море); 2 - крестообразный двойник кристаллов

филиппита из красной глубоководной глины в районе Гавайских островов; 3 – скорлуповатая отдельность в "скрытозернистой" массе вулканического туфа; Крайниковское месторождение клиноптилолита; 4 – хорошо образованные кристаллы клиноптилолита в порых вулканического туфа Крайниковского месторождения

Рис. 5. Морфология цеолитов из вулканогенно-осадочных пород

1 – "скрытозернистая" основная масса клиноптилолитового туфа с о-ва Сахалин; 2 – волокнистые кристаллы (морденит?) в образце из месторождения клиноптилолита Дзегви; 3 – таблитчатые кристаллы клиноптилолита с нарастающими на них игольчатыми и волокнистыми формами (морденит?). Дзегви; 4 – таблитчатые кристаллы клиноптилолита и волокнистые кристаллы морденита в цеолитизированном туфе Крайниковского месторождения (Закарпатье). Фото Д.П. Деменко, ИГН АН УССР

К статье О.С. Ломовой

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки кремнисто-клиноптилолитовой породы Восточной Атлантики (обр. 14); под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ)

1 – кристаллы клиноптилолита с захваченными в процессе роста кристобалитовыми "шарами"; 2 – инкрустация пещирей радиолярий крупными кристаллами клиноптилолита

Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки клиноптилолит-пальгорскитовой породы Восточной Атлантики (обр. 14; СЭМ)

1 – замещение кристаллов клиноптилолита волокнистым агрегатом пальгорскита; 2 – то же; отчетливо видно разрушение центральной части кристалла клиноптилолита

Рис. 4. Клинноптилолит-пальгорскитовая глина под бинокуляром (1) и просвечивающим электронным микроскопом – ПЭМ (2–4)

1 – пятнисто-полосчатая текстура глины, обр. 29, $\times 4$; электронно-микроскопические снимки суспензии глины: 2 – Восточной Атлантики, обр. 9, $\times 20\,000$, 3, 4 – Тихого океана, $\times 10\,000$: 3 – обр. 29, 4 – обр. 3а

Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поверхности клиноптилолит-пальгорскитовых глин Тихого океана (обр. 3а), СЭМ

1 – замещение крупного кристалла клиноптилолита волокнистым агрегатом пальгорскита; 2 – длиноволокнистые хемогенные кристаллы пальгорскита и бахромчатые чешуйки пальгорскит-монтмориллонитовых агрегатов.

К статье В.В. Наседкина, В.Х. Наседкиной

Рис. 7. Цеолитовые и цеолит-монтмориллонитовые породы, образовавшиеся в результате гидротермального изменения перлита

1 – замещение перлита монтмориллонитом (Мт), клиноптилолитом (Кт) и морденитом (Мд). Видны реликты перлитовой отдельности; морденит выполняет центральную часть перлитовой луковицы; обр. 238, Ягоднинское месторождение, $\times 80$, николи ||; 2 – клиноптилолит-морденитовая порода; обр. 236, Ягоднинское месторождение, $\times 63$, николи ||; 3 – пластинчатые кристаллы клиноптилолита, образовавшиеся по вулканическому стеклу; обр. 1035–76, Магаданская обл., $\times 63$, николи ||; 4 – ватоподобные агрегаты клиноптилолита; обр. 616–77, Магаданская обл., $\times 63$, с анализатором

К статье В.В. Байракова

Рис. 3. Вариодитовая структура замещения стекла агрегатами морденита и кварц-гидрослюдастыми агрегатами; $\times 30$, с анализатором

Рис. 4. Перекристаллизованные миндалевидные скопления кварц-морденитового состава; $\times 60$, с анализатором

К статье Р.М. Юрковой, Б.И. Воронина

Рис. 5. Растровое изображение микровключений магнетита (светлое) в альбите в рентгеновском излучении. Растр 26×26 мкм

Рис. 6. Микрофото альбита (темное), замещающего натролит; $\times 70$

1 – натролит; 2 – мусковит

Рис. 7. Микрофото альбитизированного роговообманкового габбро; $\times 70$

1 – роговая обманка; 2 – серицитизированный альбит; 3 – альбит свежего облика; 4 – гранаты

Рис. 8. Растровое изображение участка шлифа альбитизированного роговообманкового габбро в рентгеновском излучении. Растр 200×200 мкм

1 – серицитизированный альбит; 2 – альбит свежего облика; 3 – роговая обманка; 4 – актинолит

Рис. 11. Растровое изображение микровключений гранатов в анальциме в рентгеновском излучении. Растр 200×200 мкм

К статье А.Д. Коробова, В.Н. Красновой

Рис. 2. Пелитизированный калиевый полевой шпат (в центре) и сфероидальные выделения цеолитов в кремнистой массе. Зона кремниво-щелочного метасоматоза в кислых вулканитах; ×200; николи ||

Рис. 3. Обрастание фенокристов кварца агрегатом новообразованного кварца, гейландита и адуляра. Зона кремниво-щелочного метасоматоза в кислых эффузивах; ×200; николи +

Рис. 4. Агрегаты клиноптилолита (светлое) в монтмориллонитовой массе. Зона аргиллитизации (продуктивный горизонт бентонитовых глин) в кислых вулканитах; ×200; николи +

Рис. 5. Кайма цеолитов (светлое) в обломках аргиллитизированной (монтмориллонитизированной) кислой пирокластике. Продуктивный горизонт бентонитов; ×200; николи ||

К статье Е.Ф. Ахлестиной и др.

Рис. 1. Цеолиты в основной глинисто-кремнистой массе глиносилитов

Рис. 2. Цеолиты в легких фракциях глинисто-кремнистых пород. Видны их друзы и переплетающиеся сростки

Рис. 3. Цеолиты под электронным микроскопом. Обр. 207/119, (K_{2st}), ×7000

К статье В.Х. Наседкиной

Рис. 3. Цеолитизированные верхнедевонские глины

1 – лучистый натролит корродирует и цементирует зональные сферолиты анальцима; ×160, с анализатором; 2 – сферолиты анальцима концентрически-зонального строения; ×160, без анализатора

Рис. 4. Тектурно-структурные особенности натролит-анальцимовых пород

1 – натролит-анальцимовая порода, состоящая нацело из сферолитовых стяжений; нат. вел.; 2 – в сферолите анальцима видны включения глинистого вещества; ×160, без анализатора; 3 – структура плотной сферолитовой анальцимовой породы под электронным микроскопом; ×15 000

Рис. 5. Тектурно-структурные особенности цеолитизированных бокситовых пород

1 – бокситовая порода со сферолитовой структурой и зональными пятнами; нат. вел.; 2 – в глинистых сферолитовых стяжениях видна обломочная структура первичной породы; ×70, без анализатора; 3 – сферолитовые стяжения в плотной глинистой породе; ×70, без анализатора; 4 – сферолиты анальцима; ×70, без анализатора; 5 – структура колломорфного пятна боксита; вермикулитоподобные обособления состоят из тонко-игольчатого бёмита; ×160, без анализатора; 6 – кристаллы натролита в колломорфном агрегате, состоящем из вермикулитоподобных обособлений бёмита; ×160, без анализатора

Рис. 6. Разновидности псевдоморфозы бёмита по цеолитам

1 – метелчатые выделения бёмита – псевдоморфоза по натролиту; ×300, без анализатора; 2 – электронно-микроскопический снимок; “метелочки” бёмита состоят из мелких ромбовидных кристаллов; ×5000; 3 – электронно-микроскопический снимок; замещение лучистого натролита гелевидной массой каолинита и бёмитом (правый верхний угол); ×800; 4 – псевдоморфоза бёмита по сферолитам анальцима; ×160, без анализатора

К статье Т.Н. Соколовой, Б.И. Воронина

Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения кристаллов анальцима, полученные в сканирующем электронном микроскопе S-600

1, 2 – тетрагон-триоктаэдрические кристаллы анальцима в крупной поре песчаника ($P_2 \text{ at } 1$); 3, 4 – кристаллы анальцима в алевролите с Cu -монтмориллонитовым цементом

Рис. 3. Растровые снимки кристалла анальцима в K_α -излучении

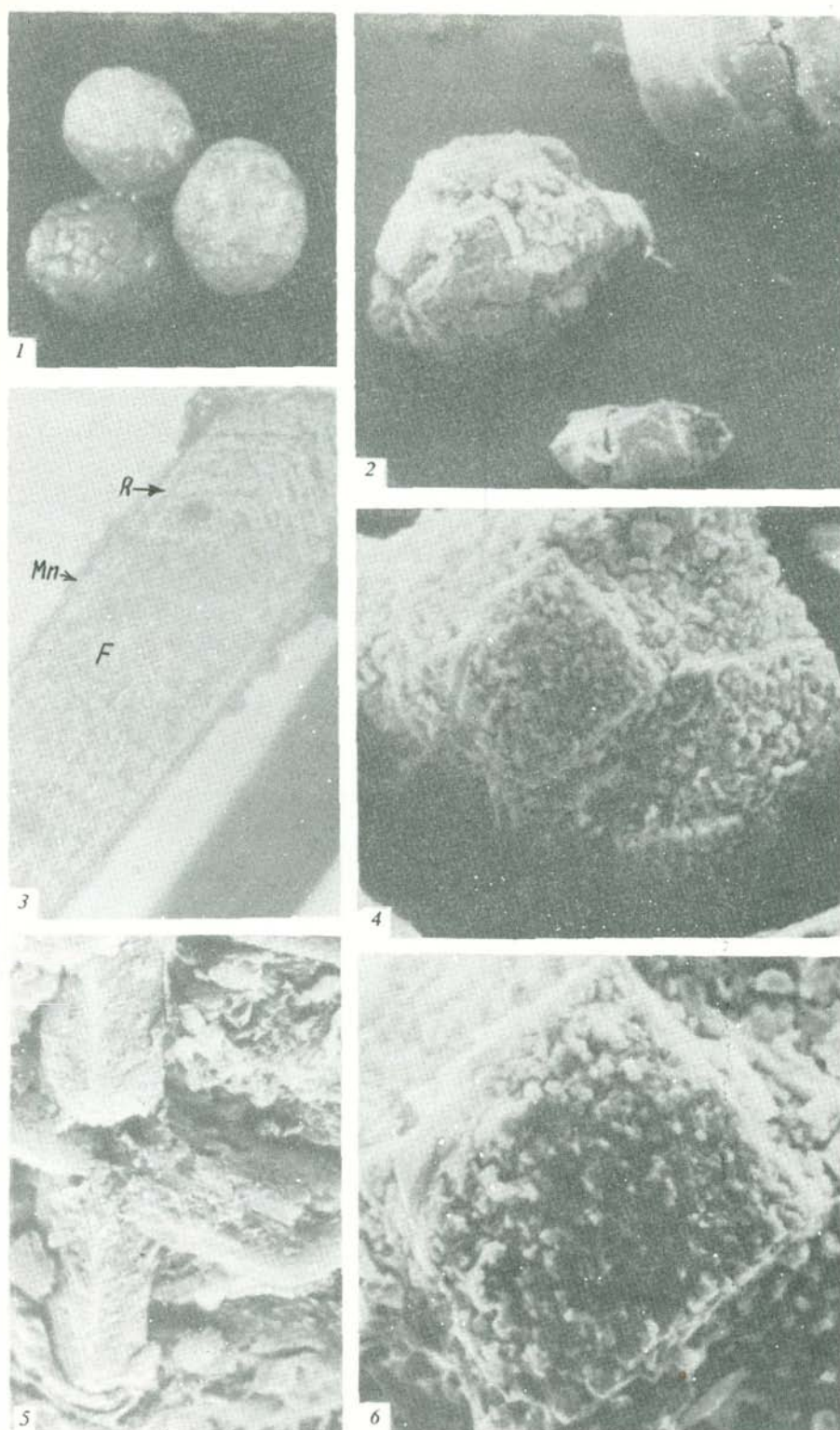


Рис. 5

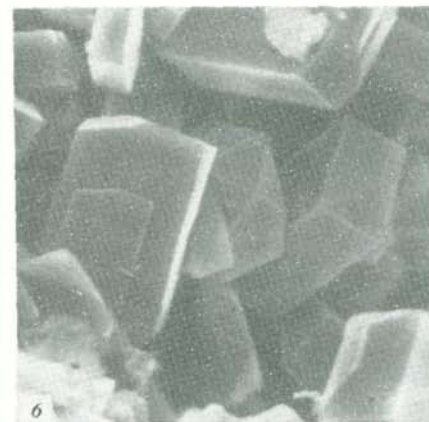
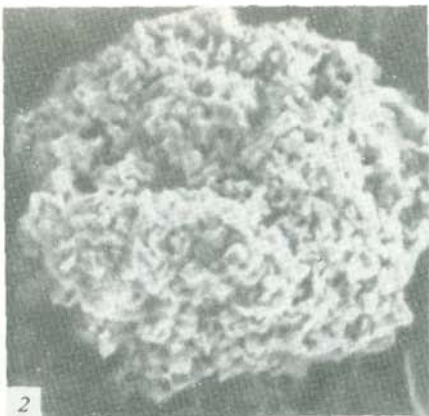
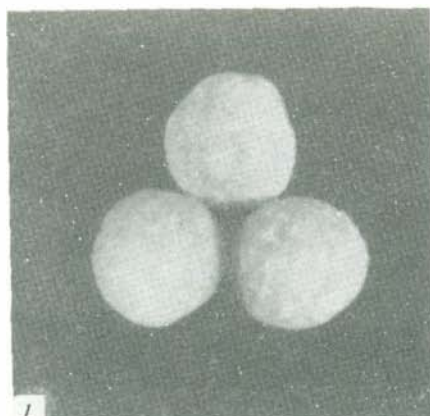
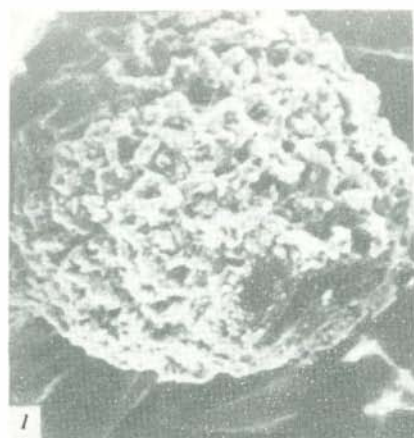


Рис. 6



1



2



3



4



5



6

Рис. 7

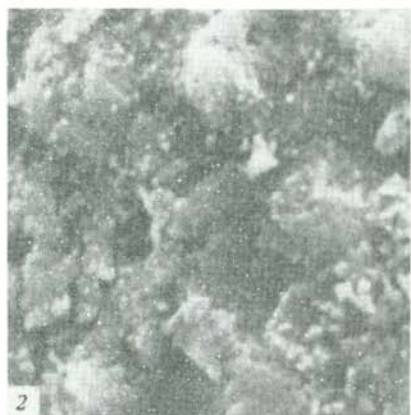
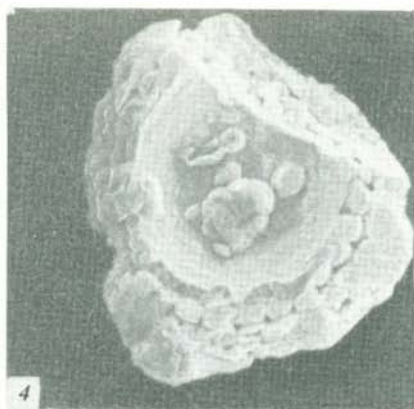
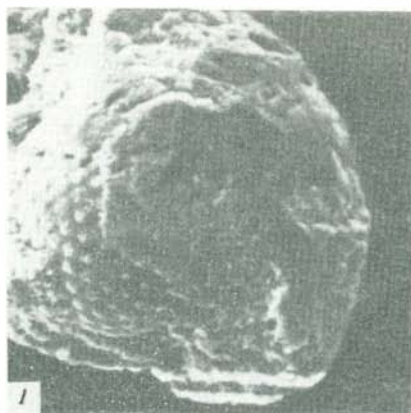


Рис. 8

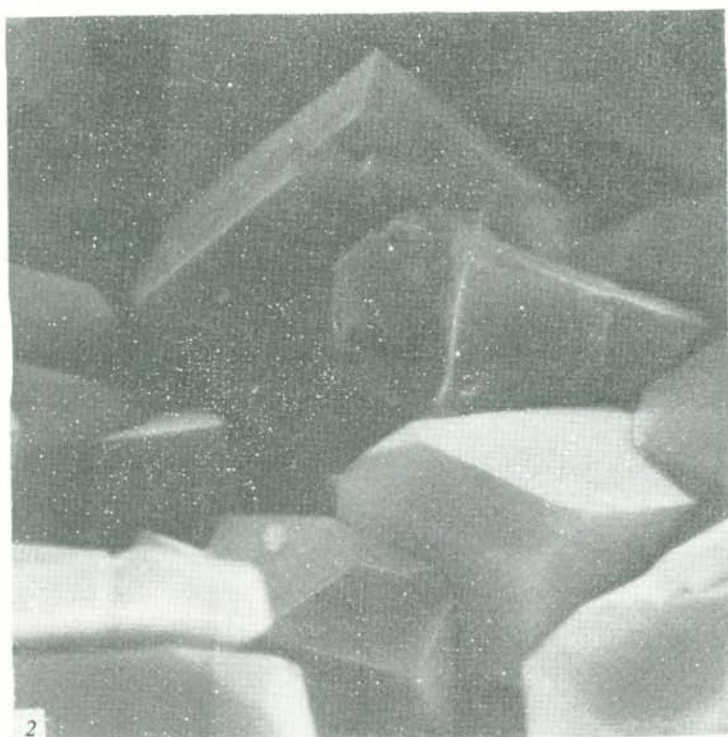
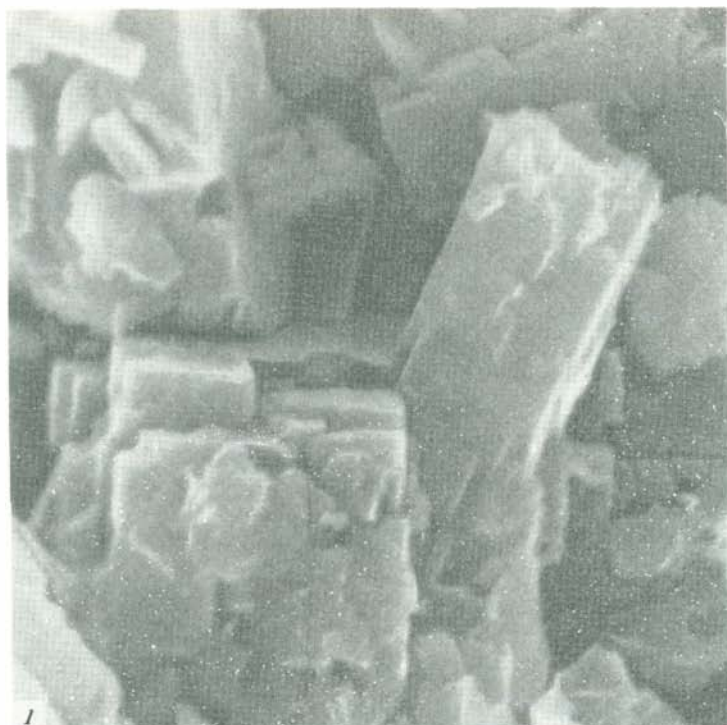


Рис. 9

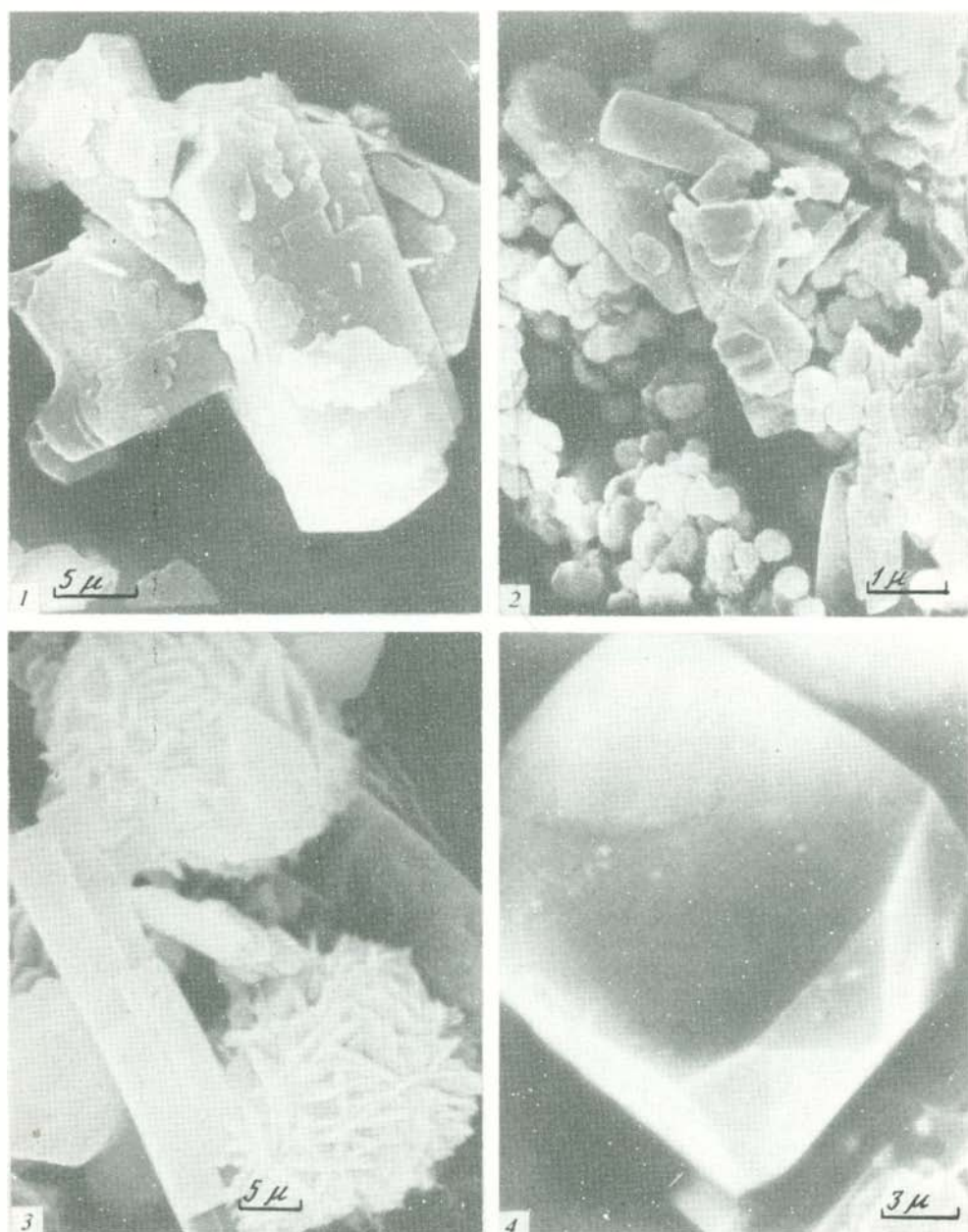


Рис. 1

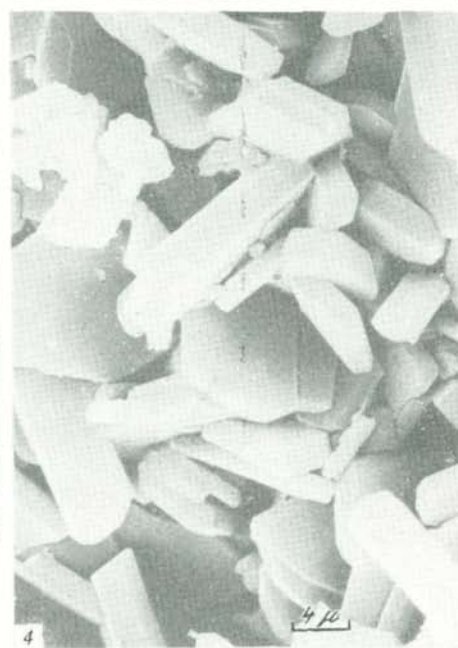
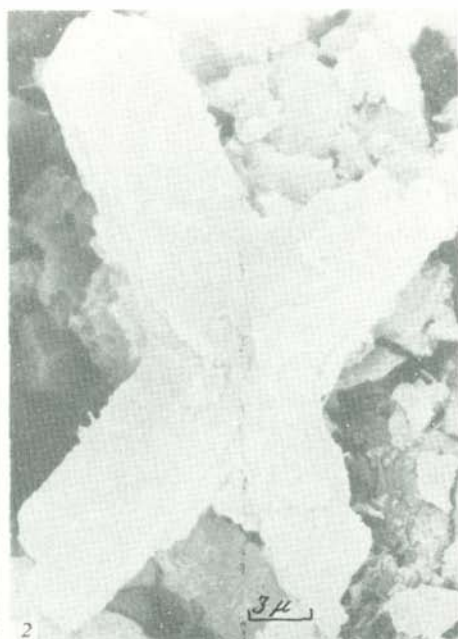
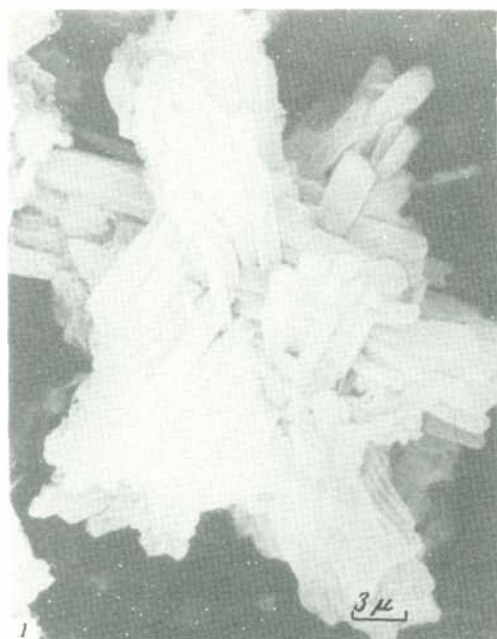


Рис. 4



Рис. 5

Рис. 2

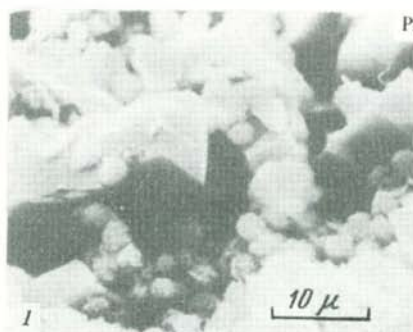


Рис. 3

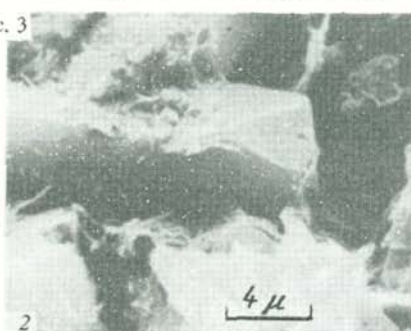
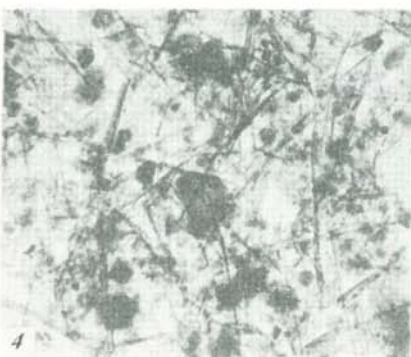


Рис. 4



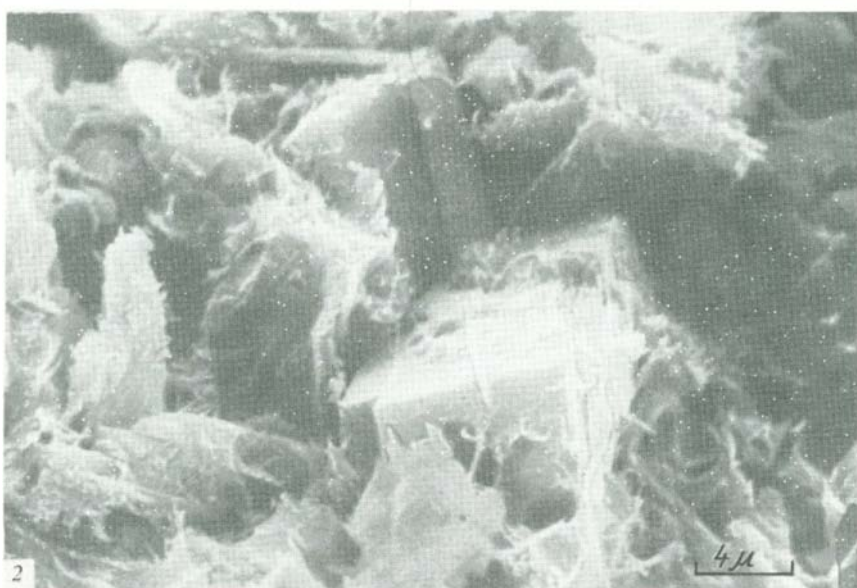
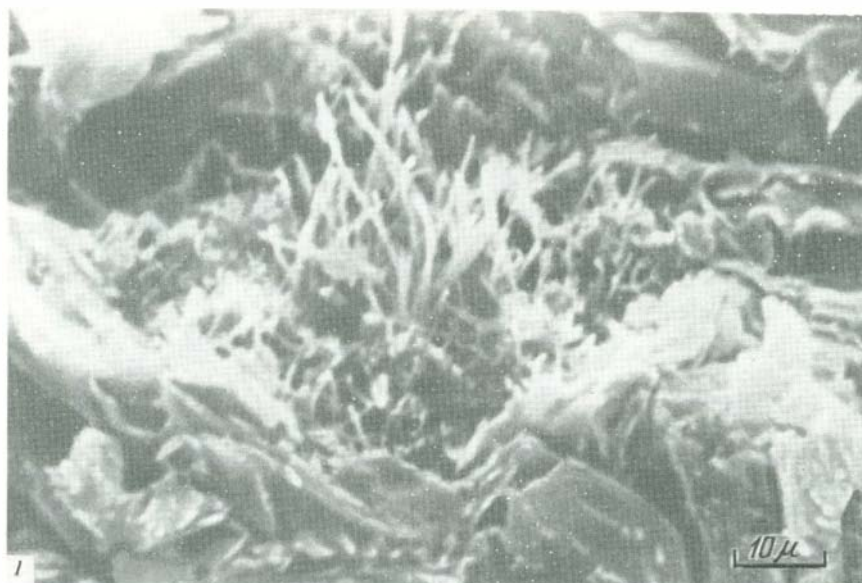


Рис 6

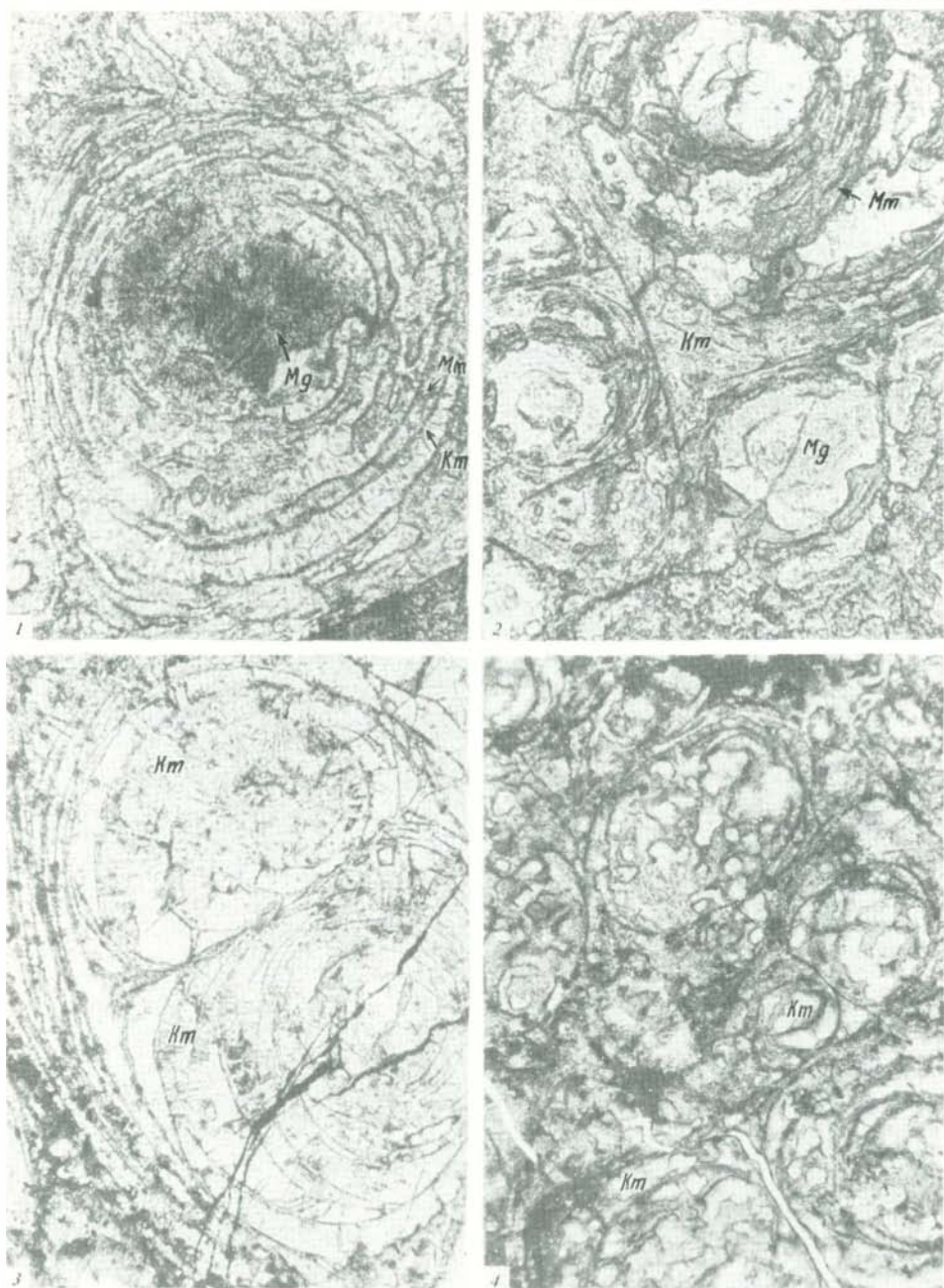
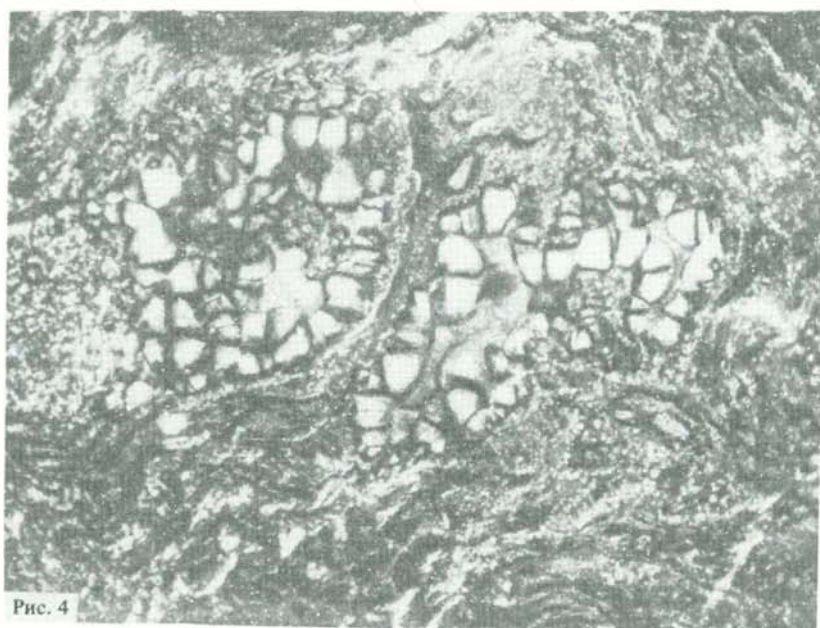
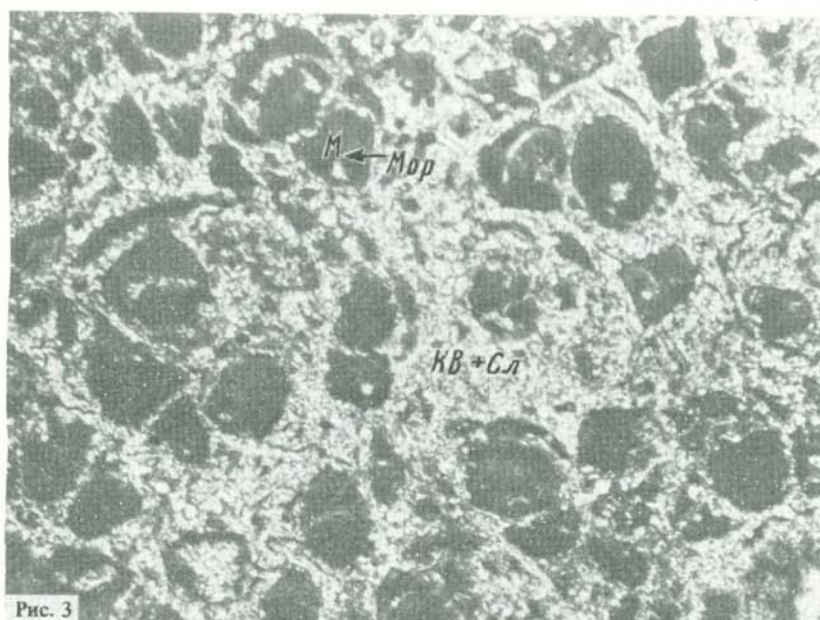


Рис. 7





Отраженные электроны



Fe

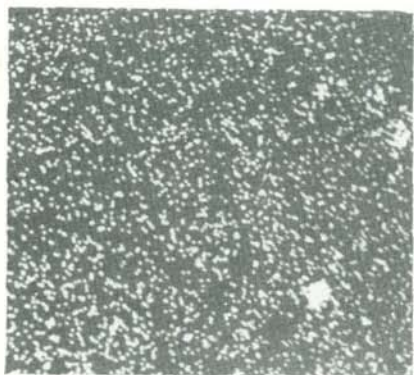


Рис. 5

Ti

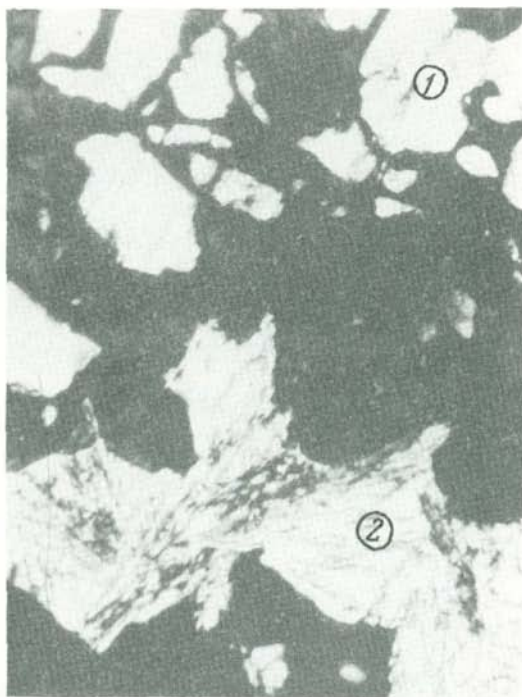


Рис. 6

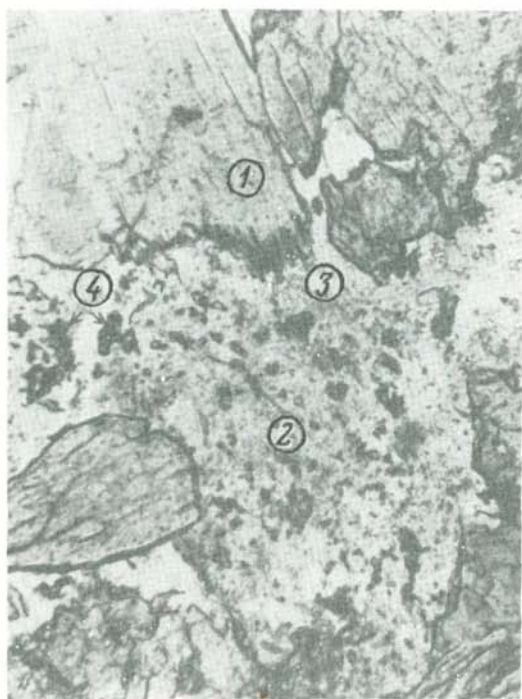


Рис. 7

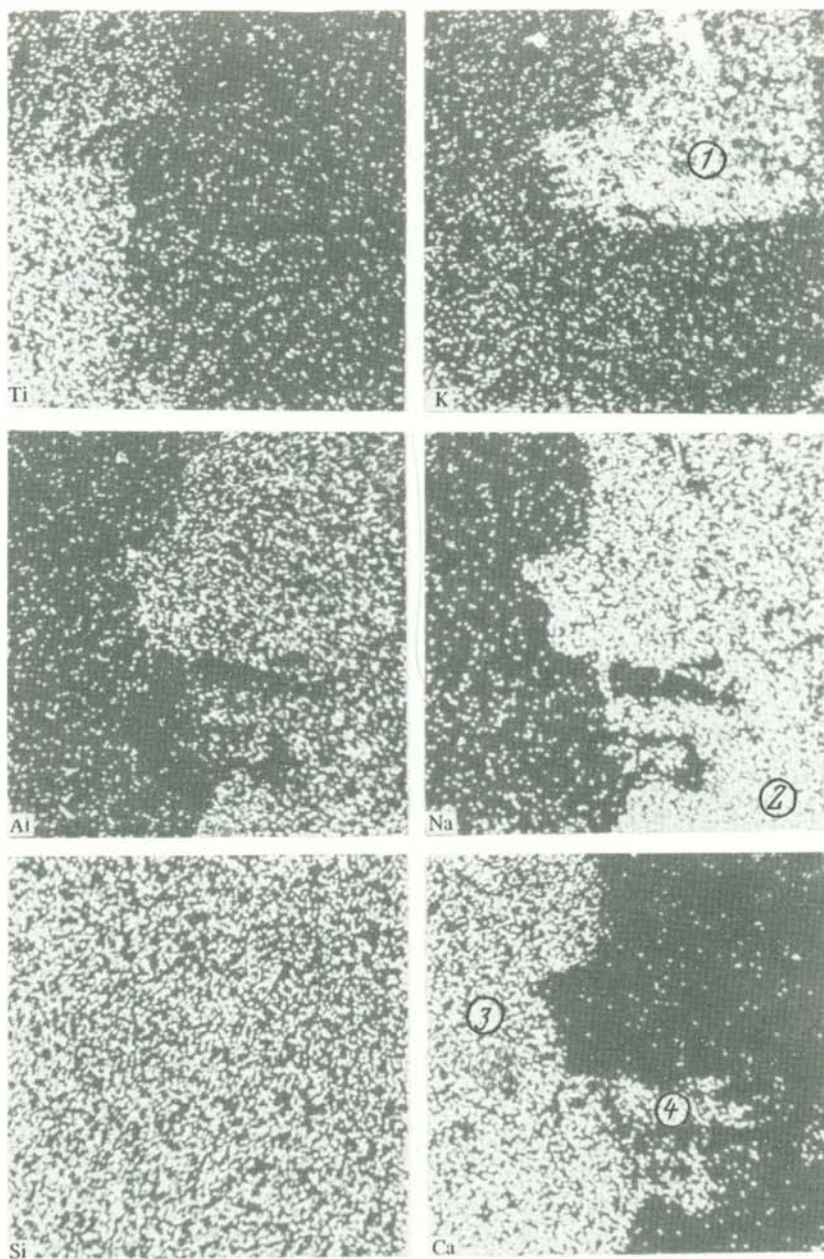


Fig. 8

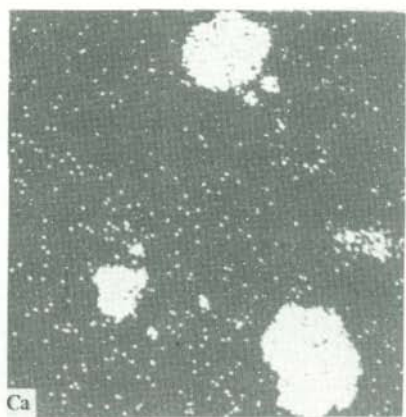
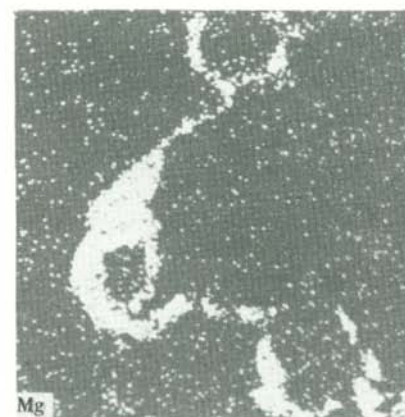
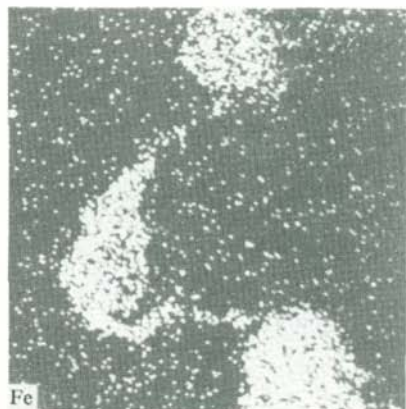
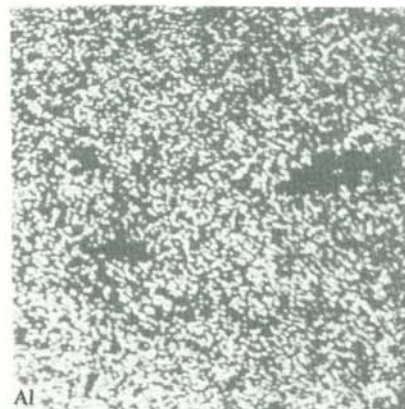
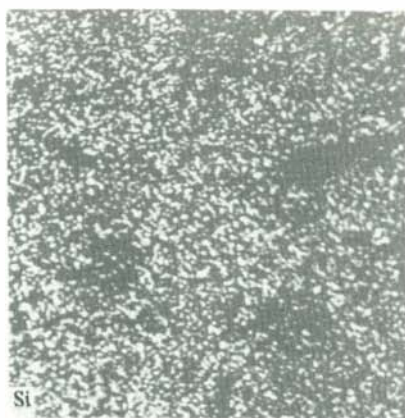
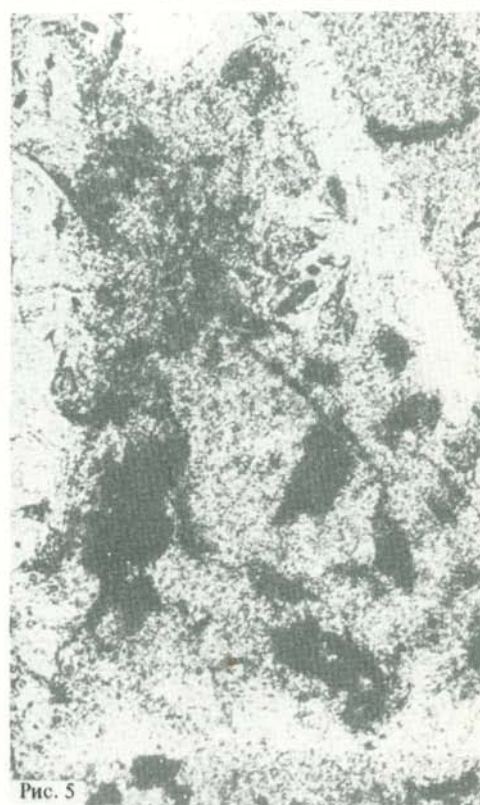
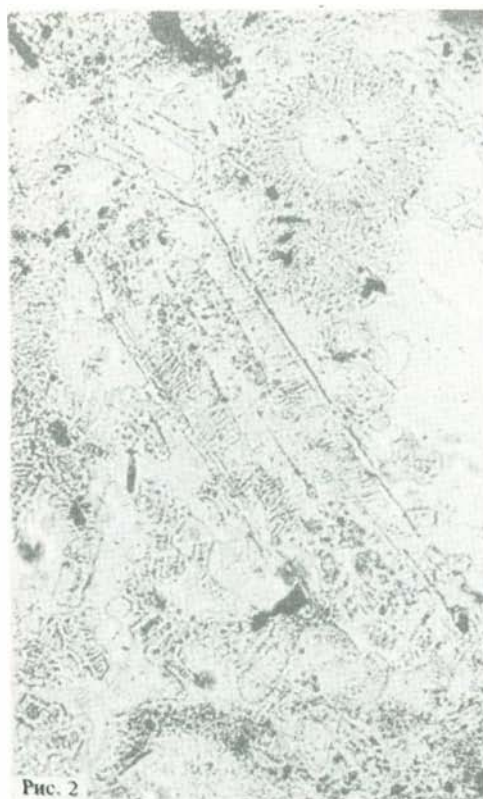


Рис. 11



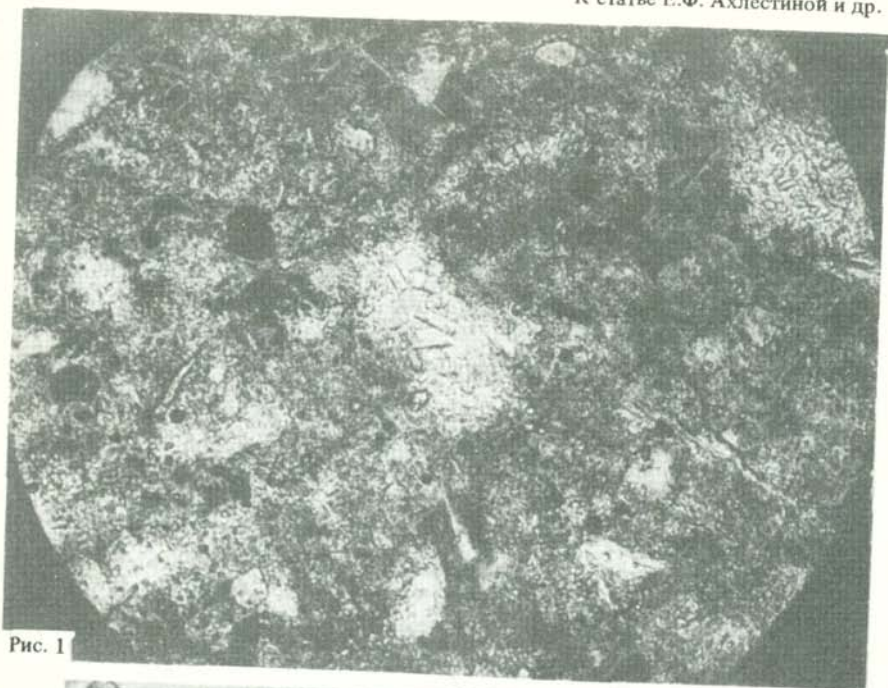


Рис. 1

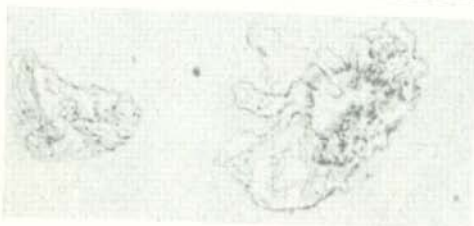
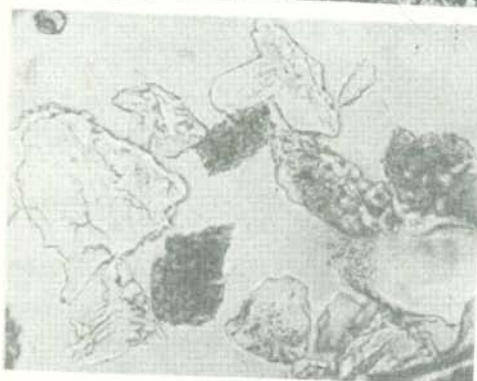


Рис. 2

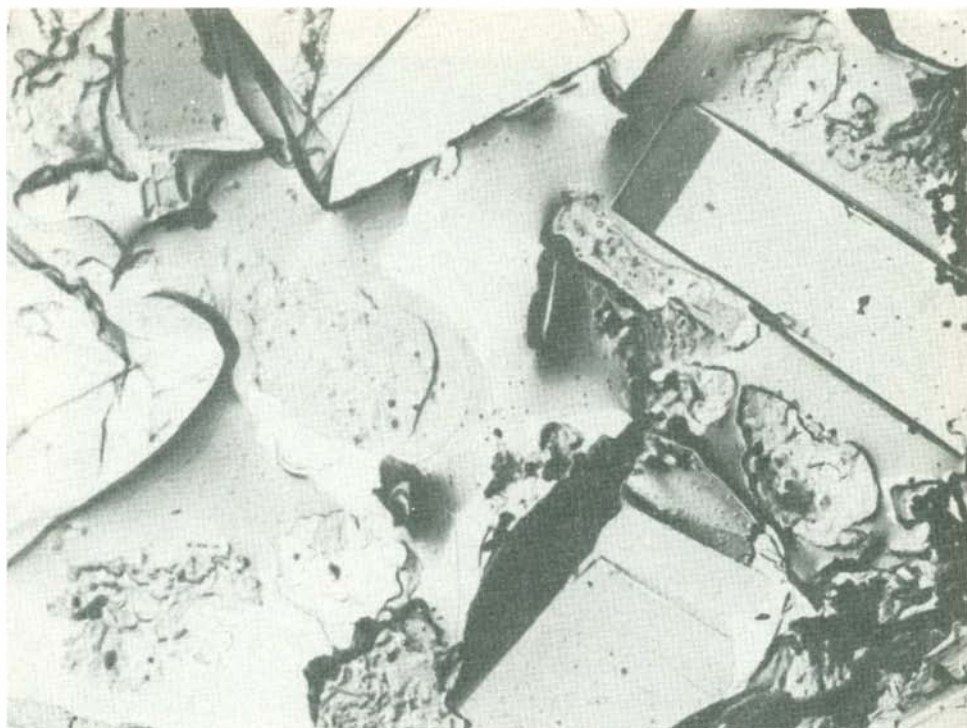


Рис. 3

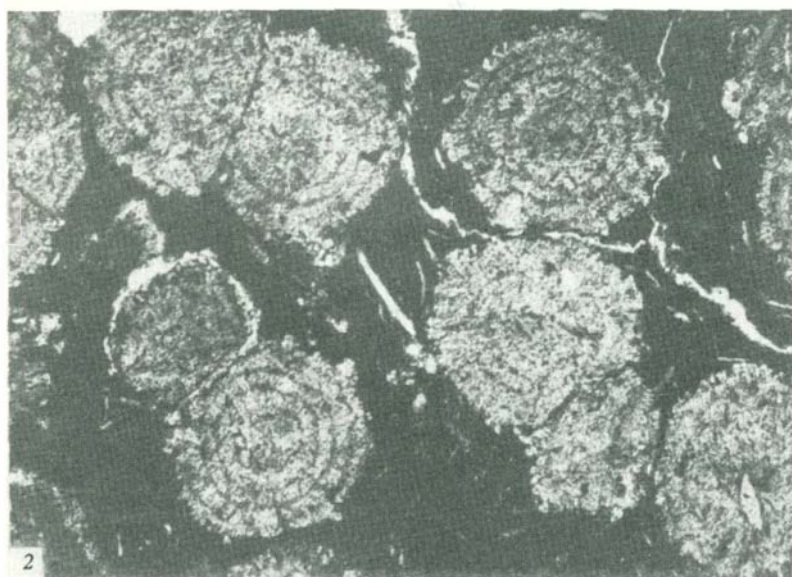
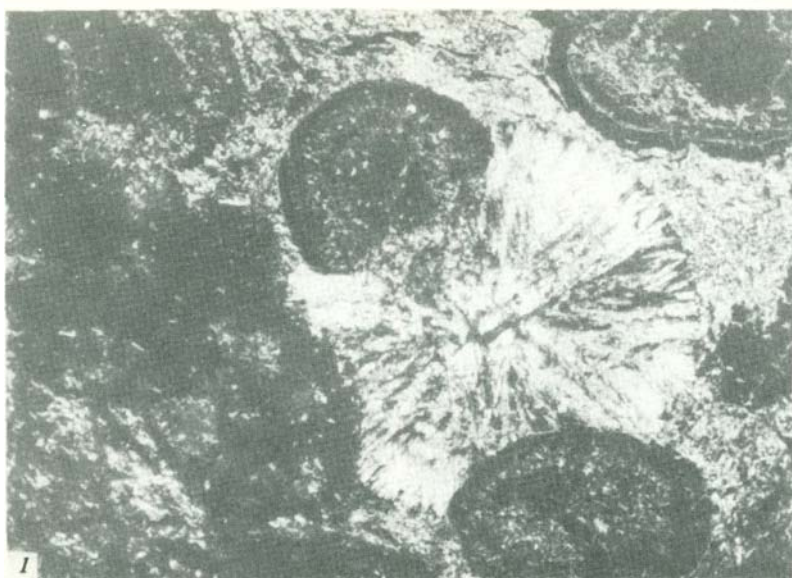


Рис. 3

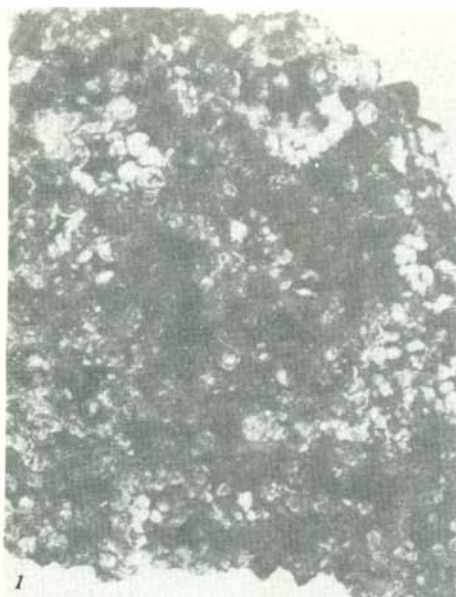


Рис. 4

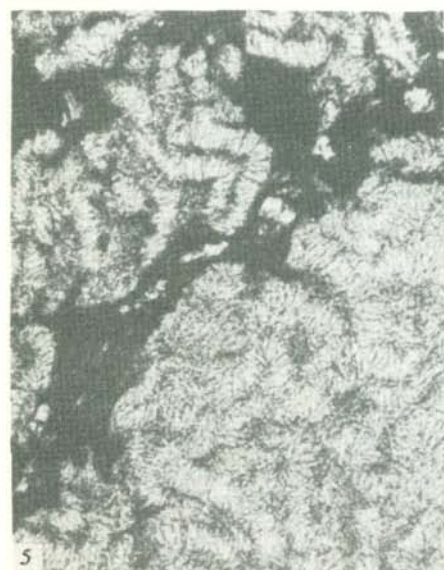
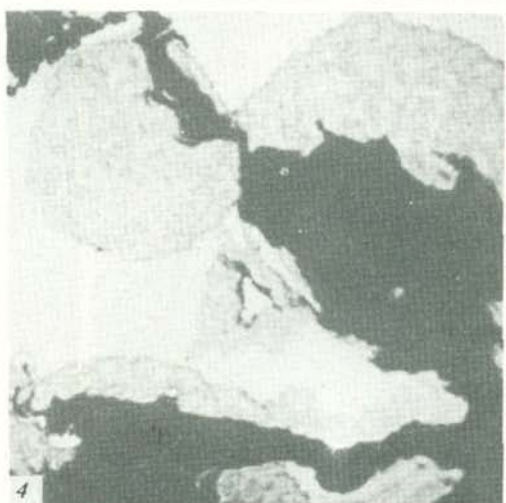


Рис. 5

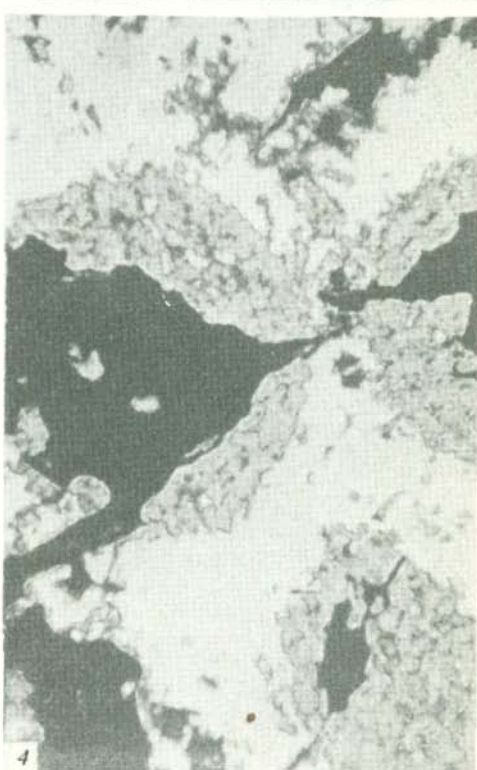


Рис. 6

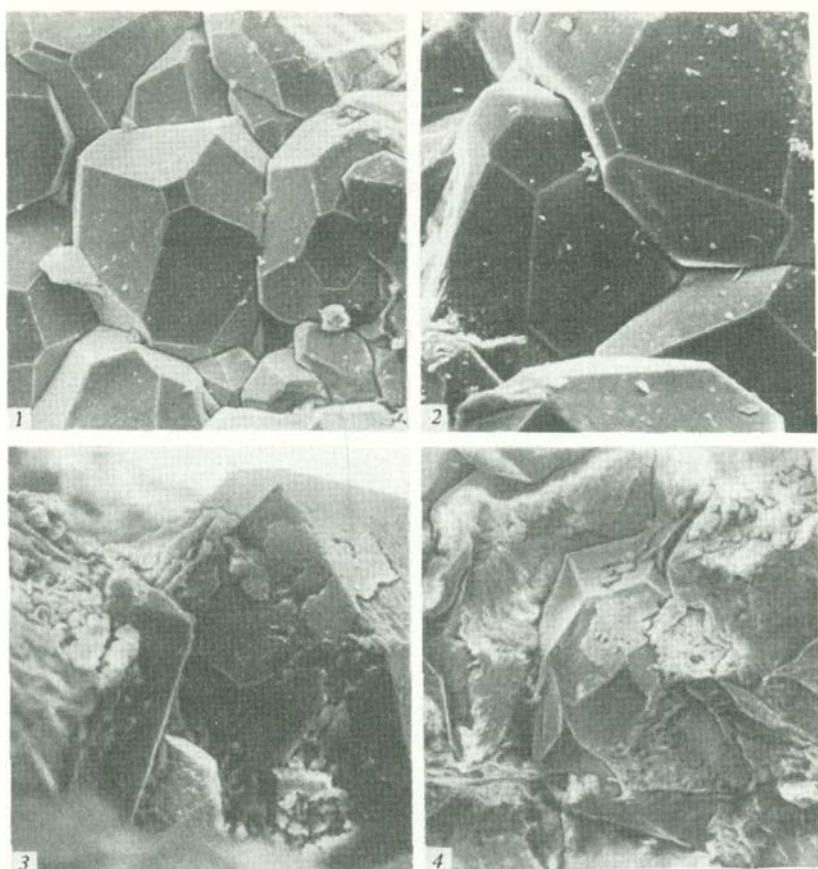


Рис. 1

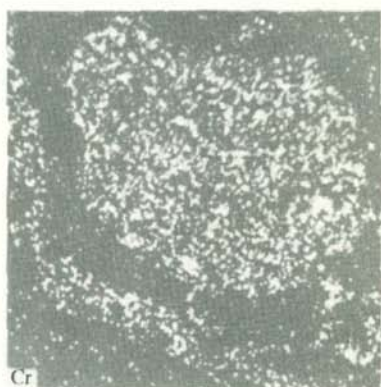
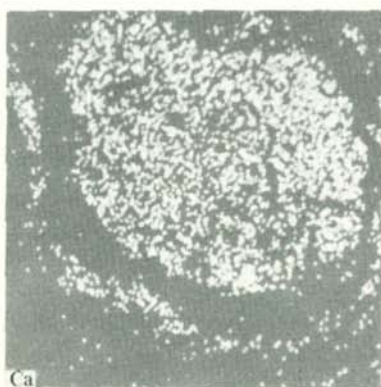
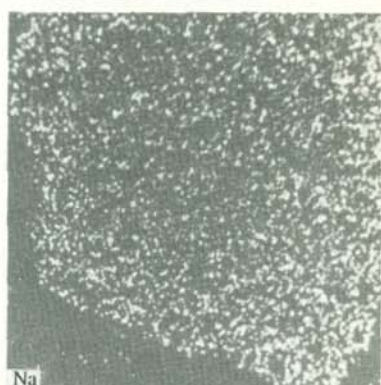
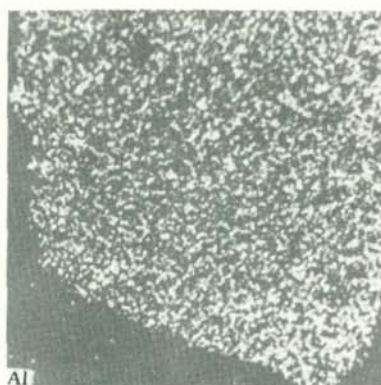
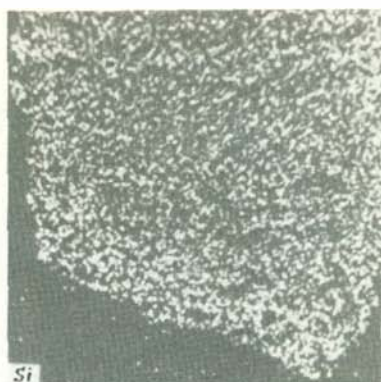


Рис. 3

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие (А.Г. Коссовская)	3
---	---

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ

А.В. Сидоренко. Проблемы геологии цеолитов.	5
А.Г. Коссовская, В.Д. Шутов, М.Я. Кац. Генетические типы цеолитов клиноптилолит-гейландитовой группы континентов и океанов.	8
В.П. Петров. О магматических цеолитах и цеолитах магматических пород. . .	31
С.И. Набоко. Закономерности формирования цеолитовых пород в областях разгрузки гидротермальных систем.	38
А.С. Михайлов. Цеолиты стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений.	53
С.И. Шуменко. Комплексное сравнительное минералого-петрографическое изучение цеолитов в осадочных и вулканогенно-осадочных породах.	59
В.Г. Гогишвили. Эпигенетическое происхождение стратиформных месторождений высококремнистых цеолитов (на примере Закавказья).	65
А.Р. Гептнер. Об источниках калия в цеолитах Исландии.	76
О.С. Ломова, А.Л. Дмитрик, А.Л. Соколова. О клиноптилолит-пальгорскитовой ассоциации в океанских осадках.	84
Э.Э. Сендеров. Жизнеспособность равновесий с пересыщенными кремнеземом растворами и их влияние на образование цеолитов.	91
Н.Ф. Челишев. К вопросу о номенклатуре и классификации природных цеолитов	99
Г.Р. Булка, Е.К. Варфоломеева, В.М. Винокуров, В.В. Власов, Б.Ф. Горбачев, В.Д. Шепкин. Комплексное исследование цеолитов методами ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгенографии и ЭПР.	103

ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ ЦЕОЛИТОВ СССР

Н.И. Схиртладзе. Геология и условия образования осадочных цеолитов Грузии	115
В.В. Наседкин, В.Х. Наседкина. Генетические и морфологические типы клиноптилолит-морденитовой минерализации вулканических областей.	122
А.Д. Исмаил-заде, С.Т. Амиров, М.Н. Мамедов. Цеолиты мезозойско-кайнозойского вулканизма Малого Кавказа.	135
В.В. Байраков. Геологические особенности локализации морденитовой минерализации в трассах Святой горы (Карадаг, Крым).	140
Р.М. Юркова, Б.И. Воронин. Цеолиты в контактово-реакционных образованиях, связанных с гипербазитами (Северный Сахалин).	146
А.Д. Коробов, В.Н. Краснова. Цеолиты из гидротермально-метасоматических пород Убаганской структурно-формационной зоны (Кустанайская область). . .	153
В.И. Будников, Г.Г. Сысолова. Тунгусская цеолитоносная провинция. . .	159
Е.Ф. Ахлестина, Н.А. Бондаренко, М.И. Задумина, А.Ф. Черняева, В.И. Курлаев. Цеолиты верхнемеловых и палеогеновых отложений Нижнего Поволжья.	162
В.Х. Наседкина. Цеолиты в бокситовой толще Северо-Онежского района. . .	166
В.А. Супрычев. Гипергенные и гидротермально-вадные цеолиты бокситов и кор выветривания основных и щелочных пород.	171
Т.Н. Соколова, Б.И. Воронин. Анализ из верхнепермских отложений Оренбургского Приуралья.	175
И.Т. Шитовкин, А.Х. Сибгатуллин, В.В. Власов. О находке жисмондина в ополитизированных неогеновых туфах Закарпатского прогиба.	177
М.В. Эйриш, З.Н. Эйриш, Н.В. Лепешинская, В.И. Шулепова. Выделение и определение содержания монтмориллонитового компонента цеолитов. . . .	179
Е.Ф. Долгопольская, М.Я. Кац. Метод количественного анализа гетерогенности цеолитов с размером зерен 5-50 мкм.	185

CONTENTS

Introduction (A.G. Kossowskaya)	3
---	---

MAN PROBLEMS IN INVESTIGATION OF ZEOLITES

A.V. Sidorenko. The problems of geology of zeolites	5
A.G. Kossowskaya, V.D. Shutov, M.Ya. Kaz. Genetic types of zeolites clinoptilolite-heilandite groups in the continent and in the oceans	8
V.P. Petrov. The magmatic zeolites and the zeolites in magmatic rocks	31
S.I. Haboko. Laws governing zeolite formation in the discharge areas of the hydrothermal systems	38
A.S. Mikhailov. Zeolite types for stratified sedimentary and volcanogeno-sedimentary deposits	53
S.I. Shumenko. Composite comparative mineralogo-petrographic study of sedimentary and volcanogeno-sedimentary deposits of zeolites	59
V.G. Gogishvili. Epigenetic character of stratified deposits of highly-siliceous zeolites (on the example of the Transcaucasus)	65
A.R. Geptner. On patassum sources in zeolites of Iceland	76
O.S. Lomova, A.L. Dmitrik, A.L. Sokolova. Clinoptilolite-palygorskite association in oceanic deposits	84
E.E. Senderov. Life stability of equilibria with oversaturated solutions and their influence on zeolite formation	91
N.F. Chelichev. On classification of natural zeolites	99
G.R. Bulka, E.K. Varfolomeeva, V.M. Vinokurov, V.V. Vlasov, P.F. Gorbachev, V.D. Shepkin. Composite investigations of zeolites of the USSR deposits by IR-spectroscopy, NMR, X-ray methods and EPR	103

GEOLOGY AND MINERALOGY OF ZEOLITES IN USSR

N.I. Skhirtladse. Geology and sedimentation conditions of zeolite in Georgia	115
V.V. Nasedkin, V.Kh. Nasedkina. Genetic and morphological types of the clinoptilolite-mordenite mineralization of the volcanic areas	122
A.D. Ismail-zade, S.T. Amirov, M.N. Mamedov. Relation of zeolites meso-cenozoic volcanism of the Lesser Caucasus	135
V.V. Bayrakov. Geological peculiarities of-distribution of the mordenite in the trasses of Karadag (Crimea)	140
R.M. Yurkova, B.I. Voronin. Zeolites in the contact-reactionary formations associated with ultrabasites (Northern Sakhalin)	146
A.D. Korobov, V.N. Krasnova. Hydrothermal-metasomatic zeolites of the Kustanai area	153
V.L. Budnikov, G.G. Sysolova. Tungussskaya zeolitecontaining province	159
E.F. Akhlestina, N.A. Bondarenko, M.L. Zadumina, A.F. Cherniaeva, V.Y. Kurlaev. Zeolites of the Upper Cretaceous deposits of the Lower Povolzhie	162
V.Kh. Nasedkina. Zeolites in the bauxite stratum of the North-Oneshsky region	166
V.A. Suprychev. Zeolites of the weathering crusts and bauxite ores	171
T.N. Sokolova, B.I. Voronin. Analcim in the upperpermian sediments of Orenburgs Priural	175
N.T. Shitovkin, A.X. Sibgatullin, V.V. Vlasov. The jismondin in the zeolites tuff of Zaccarpatian Trench	177
M.V. Eirish, Z.N. Eirish, N.V. Lepeshinskaya, V.I. Shulepova. Methods of disaggregation and quantitative determination of the montmorillonite component in zeolites	179
E.F. Dolgopolskaya, M.Ya. Katz. The method of the quantitative analysis of heterogeneity of zeolites with grain sizes 5-50 mkn	185

Сидоренко А.В. Проблемы геологии цеолитов. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 5–7.

В последние годы наблюдается резко возросший интерес к изучению цеолитов в связи с использованием их в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства. Это привело к открытию в Советском Союзе крупных месторождений клиноптилолита и морденита. Однако, помимо практического значения, по своей распространенности и кристаллохимическим особенностям цеолиты способны быть индикаторами геологических обстановок, что может сыграть важную роль в решении актуальных проблем современной геологии: истории океанов, проблемы взаимодействия океанической и континентальной коры, истории древних этапов формирования континентов.

УДК 549.67:552.5:551.35

Коссовская А.Г., Шутов В.Д., Кац М.Я. Генетические типы цеолитов клиноптилолит-гейландитовой группы континентов и океанов. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 8–30.

Изучены первые химические анализы трех образцов клиноптилолита эоценового и мелового возраста из пород Атлантического, Тихого и Индийского океанов. По сравнению с разными генетическими типами клиноптилолитов континентов для океанических клиноптилолитов характерно высокое содержание К, очень низкое – Na и Ca. Изучение плотностных характеристик методом страт и электронно-микроскопическое исследование позволили установить наличие "тяжелых" призматических, брусковидных и "легких" таблитчатых кристаллов. Высказано предположение о неодновременном стадийном генезисе разных морфологических типов клиноптилолитов.

Табл. 7, ил. 11, библиогр.: с. 28–30 (65 назв.).

УДК 549.67:552.3

Петров В.П. О магматических цеолитах и цеолитах магматических пород. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 37–38.

Собственно магматическим, выделяющимся из лавы, видимо, может быть только анальцит. Из интрузивных остаточных магм могут кристаллизоваться натролит, стильбит, помонитит. При этом возможно формирование цеолитовых жид в нефелиновых сиенитах и тешенитах. Главная же масса цеолитов, замещающих полевые шпаты и выделяющихся в пустотах эффузивных пород, явно наложенная и образуется в результате гидротермальной переработки лав и туфовых пород. Образование цеолитов как наиболее устойчивого минерала при относительно низких температурах и давлениях имеет важное теоретическое значение, и в связи с этим понятие "цеолитовая фация метаморфизма", выдвинутое Кумбсом, по-видимому, имеет глубокий смысл.

Табл. 1, ил. 3, библиогр.: с. 37–38 (24 назв.).

УДК 549.67:553.066:553.241.1

Набоко С.И. Закономерности формирования цеолитовых пород в областях разгрузки гидротермальных систем. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 38–53.

Гидротермальные цеолиты и цеолитизированные породы составляют фации низко- и среднетемпературной пропилитизации, возникающей в недрах открытых гидротермальных систем областей тектоно-магматической активности. Особенности такой формации являются: наличие вертикальной и горизонтальной зональности, сближенность в пространстве различных минеральных фаций, широкий спектр гидротермальных минералов, в том числе цеолитов, неравномерная гидротермальная переработка пород и т.д. К промышленным цеолитам в этих условиях относятся морденит, клиноптилолит и помонитит. Продуктивной толщей на высококремнистые цеолиты являются кислые пепловые туфы, на помонитит – туфы андезито-базальтового состава.

Табл. 3, библиогр.: с. 52–53 (18 назв.).

Михайлов А.С. Цеолиты стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 53–59.

Приводится классификация стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных цеолитов. Выделяются классы цеолитов: диагенетические, катагенетические, метаморфические (протометаморфические), гидротермальные, которые подразделяются на подклассы. Дается характеристика условий образования и залегания, форм выделений и свойств цеолитов по выделенным классам.

Табл. 1, библиогр.: с. 59 (9 назв.).

УДК 549.67:552.5

Шуменко С.И. Комплексное сравнительное минералого-петрографическое изучение цеолитов в осадочных и вулканогенно-осадочных породах. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 59–64.

Изучение цеолитов и сопутствующих им минералов в цеолитизированных вулканических туфах, осадках и осадочных породах позволило установить ряд отличий между разными генетическими типами цеолитопоявлений. Делается вывод об отсутствии связи цеолитов с явной или "камуфлированной" пирокластикой в большинстве осадочных пород.

Ил. 5, библиогр.: с. 64 (20 назв.).

УДК 549.67:552.3:550.41

Гогишвили В.Г. Эпигенетическое происхождение стратиформных месторождений высококремнистых цеолитов (на примере Закавказья). – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 65–75.

Стратиморфные месторождения высококремнистых цеолитов Закавказья возникли на орогенном этапе развития региона при участии отработанных на глубине гидротермальных растворов. Выделяются два генетических типа цеолитов: гидротермально-диагенетический и гидротермальный. В *P-T* условиях раннего диагенеза для преобразования кислого стекла в цеолиты требуются аномально высокая щелочность или наличие в стекле затравочных кристаллов цеолита. Псевдоморфозы цеолита по обрывкам стекла, являющиеся характерными для цеолитов нормально-морских толщ, не могут формироваться путем растворения стекла с поверхности. Такие структуры, вероятно, формируются путем объемной реорганизации стекла, что вблизи дневной поверхности может иметь место при участии горячих растворов.

Табл. 1, ил. 3, библиогр.: с. 74–75 (47 назв.).

УДК 549.67:550.42:551.35

Гептнер А.Р. Об источниках калия в цеолитах Исландии. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 76–84.

Исследованы особенности состава цеолитов из разных структурно-фациальных и гидротермальных зон Исландии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что обогащение кальций-натриевых цеолитов (а также и смектитов) К происходит в результате переработки низкощелочных базальтов сильно нагретыми морскими водами и извлечения его из пород в процессе натриевого метасоматоза и последующей аккумуляции в цеолитах и смектитах на низкотемпературных уровнях гидротермального процесса.

Табл. 2, ил. 3, библиогр.: с. 84 (19 назв.).

УДК 549.67:552.52:551.35

Ломова О.С., Дмитрик А.Л., Соколова А.Л. О клиноптилолит-пальгорскитовой ассоциации в океанских осадках. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 84–91.

Изложены результаты изучения пальгорскит- и клиноптилолитсодержащих осадков эоценового (скв. 367, Восточная Атлантика) и мелового (скв. 163, 164, 196, Тихий океан) возраста комплексом методов: оптический, электронно-микроскопический, рентгенодифрактометрический. Установлено аутигенное формирование пальгорскита в изученных осадках, происходящее как в результате хемогенной кристаллизации из поровых растворов, так и в результате метасоматического за-

мещения метастабильных алюмосиликатов. Под электронным микроскопом наблюдалось замещение палыгорским клиноптилолитом – перекристаллизация последнего в более устойчивую морфогенетическую модификацию. Рентгеновский анализ показал изменение интенсивностей отражений на дифрактограммах соответствующих образцов. Предполагается, что формирование клиноптилолит–палыгорскитовой ассоциации происходило в результате наложенного поступления гидротермальных растворов в тонкодисперсные кремнисто-цеолитовые породы, что приводило к нарушению равновесия в метастабильной системе клиноптилолит – кристобалит (биогенный кремнезем) – поровые растворы и стимулировало формирование Mg-гидросиликатов.

Табл. 1, ил. 6, библиогр.: с. 90–91 (12 назв.).

УДК 549.67:550.41

Сендеров Э.Э. Жизнеспособность равновесий с пересыщенными кремнеземом растворами и их влияние на образование цеолитов. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 91–99.

Эксперименты показывают, что растворы, пересыщенные SiO_2 , возникают в контакте с породами, в состав которых входит вулканическое стекло. Горячие воды в геотермальных районах современного цеолитообразования при температурах выше $100\text{--}150^\circ\text{C}$ содержат SiO_2 в количествах, отвечающих растворимости кварца. Таким образом, пересыщенные SiO_2 растворы при этих температурах существуют лишь короткое время, которое заметно возрастает с понижением температуры. Оценки скорости превращения аморфного SiO_2 в кварц показывают, что время жизни таких растворов оказывается все же более продолжительным, чем время кристаллизации цеолитов. Поэтому метастабильные равновесия в системах с повышенным химическим потенциалом SiO_2 играют важную роль при цеолитообразовании, особенно в диagenетической обстановке.

Ил. 3, библиогр.: с. 97–99 (54 назв.).

УДК 549.67:552.22

Челищев Н.Ф. К вопросу о номенклатуре и классификации природных цеолитов. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 99–103.

Приводится классификация природных цеолитов в зависимости от отношения Si/Al , размера входных окон и объема свободного внутрикристаллического пространства.

Табл. 6, библиогр.: с. 103 (3 назв.).

УДК 553.08:549.67:(543.4–548.73)

Булка Г.Р., Варфоломеева Е.К., Винокуров В.М., Власов В.В., Горбачев Б.Ф., Шепкин В.Д. Комплексное исследование цеолитов методами ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгенографии и ЭПР. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 103–114.

Приведены результаты изучения физическими методами образцов естественных и катионозамещенных (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Cu^{2+} -формы) цеолитовых пород наиболее значительных месторождений СССР: Дзегви, Аядаг, Ноемберян, Сокирица, Крайниково, Бадхыз, Гейзерное, Кимерли, Волица и Карадаг. Методом ИК-спектроскопии осуществлены оценка структурных преобразований каркаса цеолитовых минералов при катионных замещениях, а также термообработка и определение различных форм цеолитной воды. Метод ЯМР применен для исследования различных фаз адсорбированной воды в цеолитах и их изменений при многоцикловой регенерации и для определения содержания цеолитовой фазы в породе. При помощи метода ЭПР проведено изучение динамики процесса модифицирования цеолитовых пород ионами Cu^{2+} и характера их локализации в сорбционном пространстве цеолитов.

Табл. 1, ил. 7, библиогр.: с. 114 (13 назв.).

УДК 552:549.67 (479.22)

Схиртладзе Н.И. Геология и условия образования осадочных цеолитов Грузии. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 115–122.

Разобраны история развития, геологическое строение и минеральный состав разновозрастных (юра, мел, палеоген) цеолитовых месторождений Грузии. Показана зависимость характера цеолитовой минерализации от условий ее образования: коагуляция в лагунной среде золь SiO_2 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ и последующая адсорбция из воды ионов Na^+ и K^+ привела к кристаллизации альцима в алевролитах и песчаниках юры;

взаимодействие фумарольно-сульфатных эксгазий и морской воды дало образование анальцима в вулканогенно-осадочных породах мела; гидротермальное преобразование вулканического стекла привело к возникновению морденита, гейландита, клиноптилолита, ломонтита и других цеолитов в породах мела, эоцена; диагенетические превращения вулканического материала в мелководных морских условиях в олигоцене привели к образованию клиноптилолита.

Ил. 6, библиогр.: с 121-122 (24 назв.).

УДК 549.67:552.3

Наседкин В.В., Наседкина В.Х. Генетические и морфологические типы клиноптилолит-морденитовой минерализации вулканических областей. - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 122-134.

Показано, что зоны цеолитизации могут иметь региональное распространение в пределах крупных вулканических структур - поясов и зон. В качестве примера, подтверждающего это положение, рассмотрены вулканические пояса Северо-Востока СССР, Камчатки и Забайкалья. Клинноптилолит и морденит замещают кислое вулканическое стекло. Они локализируются в тектонических зонах (разломах), вулканотектонических структурах (кальдерах) и грабен-синклиналях. Выделены две наиболее распространенные минеральные ассоциации: клиноптилолит + монтмориллонит и клиноптилолит + морденит + кристобалит. Наиболее интенсивная цеолитизация связана с аллометаморфогенным гидротермальным изменением стекла.

Табл. 1, ил. 7, библиогр.: с. 134 (16 назв.).

УДК 549.67:552.3

Исмаил-заде А.Д., Амиров С.Т., Мамедов М.Н. Цеолиты мезозойско-кайнозойского вулканизма Малого Кавказа. - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 135-140.

Цеолиты различного генезиса в пределах Малого Кавказа связаны со следующими дифференцированными формациями мезозойско-кайнозойского вулканизма: андезит-базальт-диаритовой в Сомхито-Агдямской зоне, андезит-дацитовой и андезитовой в Араксинской зоне, а также трахибазальтовой в Аджаро-Триолетии и Талыше. Наиболее развитыми среди них являются диагенетические цеолиты, связанные с процессами преобразования различных по составу вулканогенных пород, образующих месторождения промышленного значения и состоящих преимущественно из клиноптилолита и морденита. Исследование позволяет установить зависимость между ассоциациями цеолитовых минералов и составом содержащих их формаций.

Табл. 1, библиогр.: с. 140 (17 назв.).

УДК 549.67:553.534 (477.75-11)

Байраков В.В. Геологические особенности локализации морденитовой минерализации в трассах Святой горы (Карадаг, Крым). - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 140-146.

В статье приводятся данные о вещественном составе литоидных алевроито-псаммитовых, брекчиевидных и окварцованных трассов и их распределении в массиве Святой горы. Особое внимание уделено изучению содержания в трассах морденита. Изменчивость в распределении морденита обусловлена неоднородным составом обломочного материала, слагающего эти породы, и интенсивностью проявления более поздних процессов, чем цеолитизация, - монтмориллонитизация и окварцевания. Установлены аномальные значения содержаний Pb, Ni, Mo, Cr и V преимущественно в брекчиевидных и окварцованных трассах, в связи с чем высказано предположение о формировании морденитовой минерализации под влиянием постмагматических расторов на вулканическое стекло.

Табл. 1, ил. 4, библиогр.: с. 146 (5 назв.).

УДК 549.67:552.161

Юркова Р.М., Воронин Б.И. Цеолиты в контактово-реакционных образованиях, связанных с гипербазитами (Северный Сахалин). - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 146-153.

Рассматриваются проявления цеолитов (анальцим, натролит) в родингитах, сформированных в зоне контакта габброидов с милонитизированными, рассланцованными серпентинитами мезозойского офиолитового комплекса п-ова Шмидта. Показаны

особенности строения и состава контактово-реакционных слоев. Описаны вариации состава минеральных ассоциаций цеолитовых слоев, детально изученные с помощью микроанализатора MS-46. Сделаны выводы об образовании цеолитов в завершающую стадию родингитизации при преобладающем (от ранних этапов) метасоматическом изменении габброидов в условиях понижающейся температуры (350–150°C) и воздействия хлорсодержащих вод. Замещение натролита анальцимом – минералом с большей плотностью каркаса, включения новообразованных железо-магниевого графитов в анальциме позволяют предполагать существование (возможно, кратковременное) условий повышенных давлений.

Табл. 2, ил. 11, библиогр.: с. 153 (5 назв.).

УДК 549.674.3:553.22.065(574.21)

Коробов А.Д., Краснова В.Н. Цеолиты из гидротермально-метасоматических пород Убаганской структурно-формационной зоны (Кустанайская область). – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 153–158.

В пределах Убаганской структурно-формационной зоны покровы базальтов и кислые вулканы пермо-триаса гидротермально изменены с образованием метасоматической зональности. Выделяются зоны пропилитов, кремнево-щелочных метасоматитов, гидротермальных аргиллитов (продуктивные горизонты бентонитовых глин) и кислотного выщелачивания. В кремнево-щелочных метасоматитах и гидротермальных аргиллитах, принимаемых до последнего времени за продукты поверхностного выветривания, обнаружены гейландит, клиноптилолит и шабазит. Цеолиты неравномерно распределены по разрезу, и их содержание варьирует в пределах 5–20%.

Табл. 2, ил. 5, библиогр.: с. 158 (15 назв.).

УДК 549.67:571.51

Будников В.И., Сысолова Г.Г. Тунгусская цеолитоносная провинция. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с.159–162.

На территории Сибирской платформы рассматриваются два типа цеолитовой минерализации. Первый связан с миндалекаменными базальтами, второй – диагенетический – с туфогенными и туфогенно-осадочными отложениями триаса. Выделяется новая Тунгусская цеолитоносная провинция. Предлагается изучение цеолитизированных пород этой провинции с точки зрения применения их в качестве цементирующего материала, катализаторов, добавок к химическим удобрениям. Ставится вопрос о возможности получения алюминия из цеолитов.

Библиогр.: с. 161–162 (9 назв.).

УДК 549.67:552.14

Ахлестина Е.Ф., Бондаренко Н.А., Задумина М.И., Черняева А.Ф., Курлаев В.И. Цеолиты верхнемеловых и палеогеновых отложений Нижнего Поволжья. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 162–165.

Приводится всесторонняя характеристика цеолитсодержащих пород Нижнего Поволжья. Показано, что цеолиты генетически связаны с морскими отложениями и их образование происходило в различные стадии диагенеза осадка.

Табл. 2, ил. 5, библиогр.: с. 165 (16 назв.).

УДК 549.67:553.492.1

Наседкина В.Х. Цеолиты в бокситовой толще Северо-Онежского района. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с.166–170.

Установлено локальное распределение цеолитизированных пород в разрезе коры выветривания и бокситовой толщи Северо-Онежского района. В зоне цеолитизации бокситовой толщи изучены перекристаллизация бокситовых пород и замещение их цеолитами. Цеолиты представлены анальцимом и натролитом. Предполагается, что цеолитизация обусловлена воздействием щелочных растворов, проникавших в тектонически ослабленных зонах.

Табл. 1, ил. 6, библиогр.: с. 170 (5 назв.).

УДК 549.67:553.068.3:553.492.1

Супрычев В.А. Гипергенные и гидротермально-вадозные цеолиты бокситов и кор выветривания основных и щелочных пород. – В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 171–175.

Описаны находки гармотома, гейландита, хабазита, филлипсита, ферьерита, анальцима, натролита на месторождениях элювиальных и хемогенно-осадочных бокситов. В корях выветривания магматических пород отмечены филлипсит, томсонит, натролит, гмеленит, хабазит, ломонтит, гейландит. Делается вывод, что формирование цеолитов в древних корях выветривания щелочных и основных пород, а также в латеритных (элювиальных) бокситах может протекать не только под воздействием гипергенеза, но и при активном участии гидротермально-метасоматических процессов, причинно связанных с циркуляцией и разгрузкой минерализованных низкотемпературных вод глубинной циркуляции.

Библиогр.: с. 174-175 (22 назв.).

УДК 549.673.1

Соколова Т.Н., Воронин Б.И. Анальцим из верхнепермских отложений Оренбургского Приуралья. - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 175-177.

В изученных разрезах Оренбургского Приуралья массовое появление анальцима связано с породами татарского яруса. Зональное строение кристаллов анальцима, широкий диапазон фациальных условий его образования, четкая корреляция распространения анальцима со специфическим составом тяжелой фракции и другие признаки свидетельствуют о том, что формирование анальцима происходило не за счет обломков пород основного состава, а за счет вулканического стекла, обогащенного Са и Сг.

Ил. 3, библиогр.: с. 177 (6 назв.).

УДК 549.676 (477.87)

Шитовкин Н.Т., Сибгатуллин А.Х., Власов В.В. О находке жисмондина в цеолитизированных неогеновых туфах Закарпатского прогиба. - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 177-179.

Жисмондин обнаружен в миоценовых цеолитоносных туфах кислого состава, развитых в пределах Данилово-Тереблянской антиклинальной структуры. Минерал идентифицирован по оптическим свойствам. В туфах он замещает обломки вулканического стекла и тонкую пепловую массу, распространен неравномерно; содержание в общей массе не превышает 0,5-1,0%. Жисмондин находится в ассоциации с анальцимом, клиноптилолитом, морденитом и является, по-видимому, продуктом наложенного метасоматического процесса.

Ил. 1, библиогр.: с. 179 (4 назв.).

УДК 549.623.67:553.08

Эйриш М.В., Эйриш З.Н., Лепешинская Н.В., Шулесова В.И. Выделение и определение содержания монтмориллонитового компонента цеолитов. - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 179-185.

Установлено присутствие монтмориллонитового компонента во всех изученных пробах цеолитов в пределах 3-6%. Показана целесообразность использования ультразвуковой, а также специальной солевой обработки для достижения возможно полного отделения глинистых частиц монтмориллонитового компонента от зерен цеолитов и других минералов исходной породы. Выявлены особенности распределения монтмориллонита по отдельным фракциям. Эффективный контроль за степенью отделения от цеолитов и экспрессные определения содержания монтмориллонитового компонента в исходных пробах и выделенных фракциях осуществляется методом адсорбционного люминесцентного анализа (АЛА).

Табл. 3, ил. 1, библиогр.: с. 185 (7 назв.).

УДК 549.67:549.091.5

Долгопольская Е.Ф., Кац М.Я. Метод количественного анализа гетерогенности цеолитов с размером зерен 5-50 мкм. - В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980, с. 185-189.

Описывается новый вариант метода ступенчатого изменения плотности жидкости для выделения фракций цеолитов с шагом $\Delta\rho \approx 0,01 \text{ г/см}^3$ из образцов с размером зерен 5-50 мкм. При движении зерен к своим равновесным уровням образующиеся агрегаты разрушаются путем переливания жидкости с зернами через узкий зазор.

Табл. 1, ил. 2, библиогр.: с. 189 (3 назв.).