

УДК: 553.6 11.6(479.25)

И. Х. ПЕТРОСОВ, А. Х. МНАЦАКАНЯН

ПАРАГЕНЕЗИС КЛИНОПТИЛОЛИТ-СТИЛЬБИТ-
МОНТМОРИЛЛОНИТ И ЕГО ГЕНЕТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ
(На примере Ноемберянского месторождения
Армянской ССР)

В статье рассматривается вопрос о генетической сопряженности процессов цеолито- и монтмориллонитообразования. В зоне седиментации и диагенеза возникают генетические поля, способствующие формированию той или иной ассоциации. В частности, герметичность среды минералообразования, отсутствие дополнительного притока в систему Н-ионов, затруднительный вынос катионов за пределы реакции способствуют образованию цеолитов.

По условиям формирования цеолитолиты Ноемберянского месторождения относятся к типу II по классификации Э. Э. Сендерова и Н. И. Хитарова [10] и к типу III по классификации Мамптона (1973): они образовались за счет пирокластического материала в морской обстановке в стадию диагенеза. Пожалуй, это наиболее распространенный тип в стратифицированных формациях, и многое о генезисе этих пород уже известно; однако некоторые аспекты проблемы все еще разработаны недостаточно. В связи с этим вопрос о генезисе Ноемберянского месторождения может иметь общее значение, если учесть его масштабы, своеобразие условий образования, тесную генетическую связь цеолитолитов с бентонитами.

О генезисе ноемберянских и аналогичных им по возрасту и происхождению цеолитолитов и бентонитов на территории Азербайджанской ССР писали А. Г. Сеидов [9], Х. А. Ализаде [2], И. Х. Петросов [8], Г. С. Авакян [1], А. С. Михайлов [7] и другие. За исключением Г. С. Авакяна [1], все указанные исследователи считают цеолитолиты и бентониты диагенетическими, образовавшимися в морских условиях за счет туфов кислого состава.

По мнению Г. С. Авакяна [1], диагенетическими являются только цеолиты, позднее, в результате воздействия гидротермальных растворов, по цеолитам образовался монтмориллонит. Ранее генетическую сопряженность клиноптилолита и монтмориллонита отметил один из авторов настоящей статьи [8], который считает, что эти минералы образовались без участия гидротермальных растворов. Об этом свидетельствует переслаивание бентонитов и цеолитолитов между собой и с известняками, наличие в них фауны, отсутствие каких-либо признаков гидротермальной деятельности на значительной площади месторождения (вулканитов, даек, специфических фаций и минералов). Цеолитолиты и бентониты образовались в поздне меловом море, где интенсивно осаждались карбонаты и пирокластический материал, но условия для обитания фауны были

достаточно благоприятными. Таким образом, реагентом при минералообразовании была нормальная морская вода, состав которой временами и на отдельных участках бассейна (вокруг центров извержения) заметно изменялся.

В исходных породах — туфах кислого состава — порфирокласты (кварц, плагиоклазы, пироксен, биотит) и значительная часть литокластов (андезиты, липариты) не подвергаются цеолитизации и монтмориллонитизации. В цеолиты и монтмориллонит преобразуются витрокласты (пепел, пемза, перлитовые обломки) и связующая масса. Последняя состоит из тонкой витрической пыли, которая преобразуется в основном в монтмориллонит и занимает пространство между более крупными обломками стекла, замещенными преимущественно клиноптилолитом и стильбитом. Итак, не вся порода преобразуется в цеолит и монтмориллонит, а только различные фрагменты кислого стекла, которые, вследствие перераспределения ювенильных компонентов в исходном газонасыщенном магматическом расплаве, оказались в разной степени обогащенными SiO_2 и щелочами. При этом мелкие фрагменты стекла предпочтительно преобразовываются в монтмориллонит, а сравнительно крупные — в цеолит. Если считать, что цеолитолиты и бентониты Носемберянского месторождения образовались по сравнительно однородному исходному материалу в стадию диагенеза, а преобразующим агентом была морская вода, т. е. раствор с буферным свойством, то можно допустить, что фиксированными в известной мере были и $P-T$ -условия и состав системы; иначе говоря, минералообразование протекало в сравнительно упрощенных условиях. В данном случае оно явилось в основном результатом реакции между твердой фазой и водой, т. е. характер минерализации прежде всего зависел от природы исходного вещества, концентрации солей, ионного состава и pH среды. В сумме эти факторы обусловили баланс вещества в процессе обменных реакций между твердой фазой и водой.

Как указывает Брек [3], цеолитизация стекла связана с привнесением воды, кальция и выносом кремнезема, натрия, калия и железа. Надо думать, что баланс вещества в значительной мере будет определяться и типом цеолитизации; если же одновременно с цеолитом образуется и монтмориллонит (как в нашем случае), то направленность реакции может заметно отличаться от указанной Бреком. Таблица 1 составлена на основе силикатного анализа более 40 образцов сравнительно свежих туфов и мономинеральных пород. Строго говоря, они не мономинеральные — содержание клиноптилолита или монтмориллонита составляет в них примерно 80%; кроме того, на месторождении нет совершенно свежих туфов. И все же сопоставление двух крайних по степени измененности групп пород может дать представление о балансе вещества в процессе преобразования туфов. Из таблицы 1 видно, что цеолитизация туфов сопровождалась выносом кремнезема, натрия и привнесением всех прочих элементов. Показательным является вынос кремнезема и привнесение воды и кальция, что согласуется с данными Брека и, очевидно, является общим для всех типов цеолитизации. Подвижность других элементов

была весьма незначительной, продукты гидролиза практически не выносились за пределы реакции. В целом вынос преобладал над привносом, но в соразмеримых масштабах ($-89, +83$), в отличие от процесса монтмориллонитизации, при котором вынос компонентов осуществляется в сравнительно больших масштабах (-211). Для монтмориллонитизации характерны вынос кремнезема, привнос воды и магния¹. В обоих случаях из туфов выносится некоторое количество алюминия, однако в данном случае термодинамические условия минералообразования таковы, что он в ионном состоянии не может принять активного участия в реакции. Очевидно, алюминий в основном мигрирует в составе тетраэдрических и октаэдрических блоков или цепей.

Таблица 1

Баланс вещества в процессе цеолитизации и бентонитизации туфов Ноемберянского месторождения (с учетом пористости пород)

Оксиды	Туф слабо измененный, объемный вес 2,10		Цеолитолит, объемный вес 1,90		Бентонит, объемный вес 1,90		Вынос-привнос при цеолитизации (кг)	Вынос-привнос при бентонитизации (кг)
	содержание (вес %)	кол-во окислов в одном м ³ (кг)	содержание (вес %)	кол-во окислов в одном м ³ (кг)	содержание (вес %)	кол-во окислов в одном м ³ (кг)		
SiO ₂	70,08	1471	66,01	1386	67,57	1282,83	-85	-188,17
Al ₂ O ₃	12,41	260	13,48	273	13,87	263,53	+13	+ 3,53
Fe ₂ O ₃	1,30	27	1,81	38	4,96	94,24	+ 5	+ 67,24
FeO	0,37	7	0,42	8	0,26	4,94	+ 1	- 2,06
CaO	1,82	38	2,77	58	1,62	30,78	+20	- 7,22
MgO	1,32	27	1,63	34	2,29	43,51	+ 7	+ 16,51
Na ₂ O	1,06	22	0,90	18	1,40	26,60	- 4	+ 4,60
K ₂ O	2,20	46	2,56	53	1,68	31,92	+ 7	- 14,08
H ₂ O	3,29	69	4,76	99	6,66	126,54	+30	+ 57,54

Натрий выносится, а калий привносится в процессе цеолитизации; обратная картина наблюдается при монтмориллонитизации, однако мы не усматриваем здесь закономерности, поскольку масштабы привноса—выноса незначительны. Следует отметить, что в исходных туфах калий, как правило, преобладает над натрием; такое соотношение сохраняется и в бентонитах. Вообще резерва щелочей и щелочных земель в туфах едва ли достаточно при региональной их цеолитизации и бентонитизации и, вероятно, часть этих элементов заимствуется из морской воды. Таким образом, при монтмориллонитизации обменные реакции протекали более активно, но в целом вынос и привнос был незначительным, а продукты гидролиза фиксировались непосредственно в пределах реакции. Наиболее характерным при цеолитизации является вынос кремнезема, привнос воды и кальция, при монтмориллонитизации—вынос кремнезема, привнос воды и магния. Нет сомнения, что в нашем случае цеолитизация и монтмориллонитизация—генетически сопряженные процессы. В этой связи представляется интересным вопрос об областях образования монтмориллонита и цеолитов: какие факторы обуславливают

¹ Трехвалентное железо—продукт окисления двухвалентного—находится в породе в свободном состоянии и потому не принимается в расчет.

указанные типы минерализации в аналогичных (морских) условиях за счет единого исходного вещества.

Можно считать, что тонкие пепловые частицы в условиях моря начинают распадаться уже во взвешенном состоянии. Косвенным указанием на это является наличие цеолитов в новейших (вплоть до современных) отложениях. По данным Брека [3], скорость растворения стекла со 100 см^2 поверхности колеблется от 1 до 100 $\mu\text{г}$ в день. При такой скорости частицы алевропелитовой размерности могут полностью раствориться в течение первых десятков лет. Таким образом, формирование монтмориллонита и цеолитов начинается уже в стадию седиментации. Деструкция стекла в эту стадию является, очевидно, необходимым условием для дальнейшего хода минералообразования. По крайней мере, можно говорить о двух стадиях минералообразования: первая охватывает седиментацию—ранний диагенез, вторая—поздний диагенез—ранний катагенез. В первую стадию происходит распад стекла, формирование гелей и кристаллизация минералов в открытой системе. Для второй (закрытой) стадии характерны: наличие порового пространства как среды минералообразования, отсутствие дополнительного притока в систему Н-ионов, затруднительный вынос катионов за пределы реакции и накопление продуктов гидролиза в поровой воде. Указанным стадиям соответствуют и определенные петрографические типы цеолитоцитов и бентонитов.

Механизм растворения природного стекла в морской воде, строение продуктов распада и особенности их кристаллизации в цеолиты и монтмориллонит до конца не выяснены. Есть основание думать, что растворение стекла в природных условиях происходит не на ионном уровне. Например, для перехода алюминия в раствор и затем в состав анионной группировки требуются значительно более экстремальные условия, чем это имеет место в морской и поровой воде (в частности, весьма высокий рН). Изучение кинетики образования синтетических цеолитов показывает, что кристаллизации минералов предшествует растворение исходного гелеобразного субстрата [10]. Д. Брек [3] отмечает, что образование природных цеолитов происходит путем растворения стекла с поверхности и последующей кристаллизации растворенного материала, что согласуется со схемой образования синтетических минералов, но при этом не отрицается и образование цеолитов непосредственно из гелей. Нам кажется, что именно последний вариант является наиболее распространенной формой цеолитообразования в природе. Есть указание на то, что в приповерхностных слоях осадка одновременно сосуществуют все три фазы—стекло, гель и цеолит [5].

Скорее всего стекло в морской воде распадается на силикатные и алюмосиликатные блоки-затравки, которые имеют уже достаточно сложное строение. Очевидно они близки димерам, тримерам или им подобным полимерам. По данным А. А. Маракушева и соавтора [6], в структуре кислых стекол существуют алюмосиликатные и силикатные группировки симботаксического типа. Наличие таких группировок указывает на предрасположенность кислого стекла распадаться на сравнительно

автономные алюмосиликатные блоки и цепочки. Формирование сложных решеток цеолитов трудно объяснить последовательным присоединением единичных алюмо- и кремнекислородных тетраэдров-гидратированных силикатных и алюминатных ионов (*Barrer et al, 1959*). В еще большей степени это относится к глинистым минералам. Таким образом, есть основание полагать, что с поверхности стекла отщепляются уже достаточно сложные соединения, поликонденсация которых приводит к образованию цеолитов и монтмориллонитов. Попытаемся ответить на вопрос — почему закономерен этот парагенезис и какие ситуации благоприятны для формирования монтмориллонита или цеолита? Напомним, что на площади месторождения и в разрезе встречаются пласты бентонитовых глин с незначительной примесью клиноптилолита и стильбита, а также пласты цеолитов с незначительной примесью монтмориллонита. Кроме того, имеются породы смешанного состава, в которых содержание этих минералов колеблется в широких пределах. Таким образом, можно говорить о самостоятельных областях формирования цеолитов и монтмориллонита, которые, однако, в значительной мере перекрываются. В основном область цеолитов совпадает с закрытой стадией минералообразования, монтмориллонита — с открытой. Дело в том, что независимо от уровня (сложности) отделившихся от стекла силикатных и алюмосиликатных группировок, для поликонденсации их в минералы необходим дополнительный приток в систему H-ионов.

Реакция образования элементарного димера уже протекает с участием двух ионов водорода по схеме: $2\text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H} \rightarrow \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{H}_2\text{O}$. Естественно, что для конденсации группировок в более сложные соединения и минералы требуется значительно больший резерв водородных ионов. При этом для образования слоистых минералов водородных ионов потребуется гораздо больше, чем для структур типа цеолитов. Таким дополнительным источником H-ионов могли быть газы, которыми был насыщен исходный вулканический материал. Хлор, сульфат- и фторид-ионы, углекислота, растворяясь в морской воде, могли создать множество активных центров обмена и минералообразования. Кроме того, немаловажное значение имеет характер распределения собственно морских газов (кислорода, CO_2 , H_2S) в самом бассейне — в зависимости от глубины, удаленности от берега, жизнедеятельности организмов и т. д. Хей (1966) проследил фаціальную приуроченность цеолитовых и глинистых минералов. В прибрежных осадках преобладают монтмориллонит и слабо измененное стекло, по мере удаления от берега монтмориллонит и стекло сменяются филлипситом, клиноптилолитом и другими цеолитами. Таким образом, монтмориллонит синтезируется в области, где имеется избыток H-ионов и магния, происходит сравнительно активный обмен между стеклом и раствором, свободный транзит вещества и более интенсивно осуществляется поликонденсация силикатных и алюмосиликатных группировок. Нужно подчеркнуть, что монтмориллонит образуется не только путем синтеза из растворенных компонентов стекла, но и в результате его гидролиза, сопровождающегося ограниченным обменом со средой и перестройкой остаточного алюмосиликатного материала.

т. е. метасоматическим путем. Об этом свидетельствует хотя бы тот факт, что в бентонитовых глинах детали структуры туфов обычно сохраняются. Этот факт, как нам кажется, является одним из парадоксов метасоматоза и пока еще мало исследован. Но было бы еще более парадоксальным допустить, что бентониты, сохранившие реликтовые структуры, образуются за счет продуктов растворения стекла на ионном уровне. Можно считать, что только часть монтмориллонита (в бентонитах без реликтовых признаков) образовалась в результате поликонденсации продуктов растворения стекла, но также не на ионном уровне. Расщеплению стекла способствует вынос избытка кремнезема, что особенно интенсивно реализуется на границе твердой фазы и воды [4], благодаря резкому повышению рН. Дальнейший ход реакции, очевидно, контролируется составом морской воды. Как известно, в последней (в отличие от поровой воды) ионы магния резко преобладают (примерно в 5—6 раз) над ионами калия и кальция. Естественно, что на первых порах минералообразования именно катионы магния фиксируются на метастабильных блоках алюмокремниевого состава, образуя будущее ядро монтмориллонита. По мере захоронения осадка, т. е. возрастания «закрытости» системы, устанавливается относительное равновесие в концентрации элементов и в силу вступают такие факторы, как ионные потенциалы, заряд, определяющие химическую активность катионов. На поверхности алюмокремневых блоков в больших масштабах начинают фиксироваться также ионы натрия, калия и кальция. Это обстоятельство знаменует собой массовое образование цеолитов и, очевидно, способствует закреплению магния в октаэдрических позициях. Надо полагать, что магний занимает только вакантные позиции в октаэдрах, которые в данном случае ведут себя как нестехиометрические полимеры. Из сказанного получается, что область образования монтмориллонита ограничивается в основном наддонной водой и верхними слоями осадков. В этой области начинают формироваться и цеолиты, однако массовое их образование имеет место уже в нижних слоях осадка, где генерация монтмориллонита почти прекращается. Таким образом, области образования цеолитов и монтмориллонита по вертикали совпадают лишь отчасти. Поскольку в условиях низких температур реакции цеолито- и монтмориллонитообразования протекают чрезвычайно медленно, то за это время в монтмориллонит успевает преобразоваться только наиболее реакционноспособная часть стекла, а именно—тонкораздробленная вулканическая пыль. Не случайно, что в породах смешанного состава монтмориллонит концентрируется в основном во фракции $< 0,001$ м.м. Более грубые частицы преобразуются в цеолиты уже в закрытой системе.

Низкие температуры, сравнительно невысокое рН среды, наличие пересыщенных кремнеземом поровых растворов обуславливают метастабильные условия реакций. В таких случаях [10] соотношения активностей кальция, натрия, калия и кремнезема в растворах определяют пределы полей кристаллизации отдельных цеолитов. В частности, повышение концентрации этих компонентов должно способствовать образо-

ванию клиноптилолита и других высококремнеземистых цеолитов. В этих условиях важное значение приобретает состав исходного вещества, которое в нашем случае характеризуется неравномерным распределением щелочей, щелочных земель и кремнезема, но в основном в пределах стекла кислого состава. Образование клиноптилолита, а также минералов—примесей (филлипсита, морденита, анальцима) отчасти связано с особенностями распределения указанных компонентов в туфах и поровом растворе.

Кристаллизация клиноптилолита происходит в момент, когда среда достигает высоких значений рН и максимальной концентрации в поровом растворе кремнезема и щелочей. Такие условия предпочтительно возникают в наиболее кислых туфах. О резкой пересыщенности растворов свидетельствует то обстоятельство, что вместе с клиноптилолитом образуется также свободный кремнезем. Низкокремнеземистые минералы—филлипсит и анальцит—образуются скорее всего по стеклу более основного состава, но во всех случаях—после фиксации клиноптилолита и свободного кремнезема. Становится понятным, почему эти минералы присутствуют в качестве примесей: на Ноемберянском месторождении сравнительно основные стекла имеют ограниченное распространение; кроме того, условия, благоприятные для образования филлипсита, возникают лишь на короткое время. Поскольку процесс продолжается непрерывно, вплоть до полного растворения стекла и герметизации системы транзита, недосыщенные (после осаждения клиноптилолита и кремнезема) растворы вновь становятся пересыщенными. Очевидно моменту максимальной пересыщенности растворов кремнеземом соответствует фиксация морденита. Но и эти условия в известном смысле уникальны и нестабильны, почему морденит также образует минералогические концентрации. Сравнительно устойчивыми были условия для образования стильбита—второго (после клиноптилолита) породообразующего минерала. Мы думаем, что эти условия возникают в зависимости от химического потенциала CO_2 и активности кальция. Формирование стильбита происходит в сравнительно открытой системе (тесная связь с монтмориллонитом) и предшествует массовому карбонатообразованию, когда в среде существенно возрастает химическая активность углекислоты.

В заключение нужно сказать, что на Ноемберянском месторождении отсутствует сколько-нибудь заметная зональность в распределении цеолитов. Исключение составляет анальцит, который обычно встречается на нижнем стратиграфическом уровне и в сравнительно грубообломочных породах. Отсутствие зональности объясняется прежде всего весьма низким уровнем постседиментационного изменения туфов и сравнительно однородным составом исходного вещества. Слабые изменения на уровне катагенеза, сравнительно незначительная амплитуда погружения осадков, локальное развитие наложенных гидротермальных процессов (если они вообще имели место) не могли привести к заметному перераспределению минералов по степени их гидратации и устойчивости к различным P/T —условиям. Формирование и распределение цео-

литов и монтмориллонита контролировались исключительно условиями минералообразования. Пепловый материал разносится по всей акватории бассейна и оседает здесь в различных морфологических и геохимических условиях, тем самым предопределяя незакономерное распределение локальных центров минералообразования; далее действовали такие факторы, как первичная газонасыщенность пеплового материала, скорость захоронения осадка, продолжительность пребывания частиц в открытой или закрытой системах. Сложное сочетание всех этих факторов не способствовало зональному распределению цеолитов разного видового состава.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступила 18. XII. 1981.

Ի. Գ. ՊԵՏՐՈՍՈՎ, Ա. Խ. ՄՆԱՅԱԿԱՆՅԱՆ

ԿԼԻՆՈՊՏԻԼՈՒԻՏ-ՍՏԻԼԲԻՏ-ՄՈՆՏՄՈՐԻԼԼՈՆԻՏ ՊԱՐԱԳԵՆԵԶԻՍԸ ԵՎ ՆՐԱ
ԾԱԳՈՒՄՆԱՐԱՆԱԿԱՆ ԻՄԱՍՏԸ (ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ՆՈՅԵՄԲԵՐՅԱՆԻ
ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ ՕՐԻՆԱԿՈՎ)

Ա մ փ ո փ ո Վ մ

Հոդվածում քննարկված է գեոլիտ- և մոնտմորիլլոնիտառաջացման պրոցեսների ծագումնաչին համակցվածության հարցը: Նստվածքապոյացման և դիսպենեզի գոտում առաջանում են դենետիկ դաշտեր, որոնք նպաստում են այս կամ այն ասոցիացիայի առաջացմանը: Մասնավորապես, միներալառաջացման միջավայրի հերմետիկությունը, համակարգում H-իոնների լրացուցիչ ներհոսքի բացակայությունը, ռեակցիայի շրջանակներից կատիոնների դժվար արտահոսքը նպաստում են գեոլիտների գոյացմանը:

I. Kh. PETROSOV, A. Kh. MNATSAKANIAN

THE CLINOPTILOLITE-STILBITE-MONTMORILLONITE
PARAGENESIS AND ITS GENETIC MEANING (NOYEMBERIAN
ORE DEPOSIT, ARMENIAN SSR, AS AN EXAMPLE)

Abstract

The zeolite and montmorillonite conjugate formation problem is considered. In sedimentation and diagenesis zone genetic fields form promoting the formation of one or another association. Particularly, the hermeticity of mineral-forming environment, the absence of H-ions extra influx in the system and cations difficult subtraction beyond the reaction limits promote the zeolite formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Авакян Г. С.* Об условиях образования цеолитовых пород Ноемберянского месторождения. Известия АН Арм.ССР, Науки о Земле, № 4, 1974.
2. *Ализаде Х. А.* Литолого-минералогическая характеристика бентонитовых глин северо-восточной части Малого Кавказа. Автореферат канд. диссертации. Баку, 1963.
3. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. Изд. «Мир», М., 1976.
4. *Дегенс Э.* Геохимия осадочных образований. Изд. «Мир», 1967.
5. *Коссовская А. Г.* Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций. Лит. и полезн. ископ., № 2, М., 1975.
6. *Маракушев А. А., Яковлева Е. Б.* О происхождении перлитов. Вестник МГУ, серия 4, № 1, 1980.
7. *Михайлов А. С.* Цеолитовые породы Закавказья. Сов. геология, № 9, 1975.
8. *Петросов И. Х.* Сравнительная характеристика условий образования бентонитовых глин Саригюхского и Ноемберянского месторождений Армянской ССР. Материалы симпозиума, «Наука», Алма-Ата, 1970.
9. *Сеидов А. Г.* Минералогическая характеристика и генезис цеолитов Азербайджана. Материалы конференции по гл. мин. в Карловых Варах. «Геология», Прага, 1977.
10. *Сендеров Э. Э., Хитаров И. И.* Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. «Наука», М., 1970.