

ГЕНЕЗИС ЦЕОЛИТОЛИТОВ ШИРАКСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ*)

Рассматриваются геологические и геохимические условия формирования цеолитолитов Ширакской группы месторождений (ШГМ). Показана принципиальная возможность растворения кислого вулканического стекла с последующей кристаллизацией цеолитов из продуктов его распада в условиях диагенеза. Авторы приходят к заключению о стратиформном диагенетическом типе цеолитолитов ШГМ—наиболее распространенном среди имеющих промышленное значение.

ШГМ цеолитолитов расположена в северо-западной части РА, в контуре Севано-Ширакского синклинория. Площадь распространения цеолитолитов составляет примерно 240 кв. км. В полосе шириной около 40 и длиной до 60 км цеолитолиты образуют ряд изолированных друг от друга участков, разобщенных главным образом выходами миоценовых и плиоцен-антропоценовых лав. Начиная с села Покр Сариар на востоке и села Кети на юге, она протягивается в северо-западном направлении вплоть до государственной границы с Турцией. Площадь отдельных участков составляет от 1 до 3, редко до 5 кв. км. (рис. 1). Цеолитолиты локализованы в среднеэоценовой [24] вулканогенно-осадочной формации мощностью до 2000 м. Залежи цеолитолитов представляют собой полого падающие пласты с простиранием до 2, реже 3 км. Мощность залежей составляет 5—8 м, иногда достигает 20 м.

Первые систематические поисково-оценочные, затем поисково-разведочные работы начаты здесь в 1983 году геологической партией, руководимой М. С. Апресяном. С 1981 года авторами проводится изучение вещественного состава и условий образования цеолитолитов главных месторождений РА, в том числе ШГМ, с 1983 года [17, 23]. Другие исследования не проводились и, таким образом, по вопросу о генезисе цеолитолитов ШГМ имеются две точки зрения—М. С. Апресяна и авторов настоящего сообщения. Для полноты освещения вопроса отметим, что есть еще точка зрения В. Г. Гогишвили [6], которая однако основана не на анализе конкретного материала по ШГМ, а является концептуальной в отношении всех месторождений Закавказья. В. Г. Гогишвили считает [6], что цеолитолиты этого региона являются эпигидротермальными, т. е. образуются в результате «растекания» ювенильных растворов по проницаемым породам, включения их в динамику вадозных вод и совокупного воздействия на туфы, вследствие чего последние перерождаются в цеолитолиты. Несколько иначе объясняет генезис цеолитолитов ШГМ М. С. Апресян (фонды ГКГРА, 1986, 1988), согласно которому формирование их происходит в повышенных термобарических условиях, возникающих в результате складчатости и внедрения в рудовмещающую толщу андезито-дацитов миоценового возраста, сопровождавшихся гидротермальной деятельностью.

Не останавливаясь подробно на критической оценке существующих точек зрения на генезис цеолитолитов, авторы пытаются ниже аргументировать свои представления о диагенетическом происхождении цеолитолитов ШГМ.

Распространение. Диагенетические цеолитолиты распространены как в наиболее древних цеолитсодержащих вулканогенно-осадочных фор-

*) Работа выполнена в рамках темы 92—242, финансируемой из госбюджета Республики Армения.

мациях (девонских), так и в отложениях современных озер и морей. В кремнекlasto-карбонатной формации девона Западного Ньюфаундленда (Канада) анальцит осаждался из поровых флюидов в стадию диагенеза [32]. К диагенетическому типу относятся цеолитолиты во многих формациях девона и карбона Сибири и Приморья [9, 15, 3]. Пермо-триасовые формации Урала, Сибири, Кузбасса, Русской плиты включают диагенетические цеолитолиты промышленного значения [27, 26, 16, 10]. В Монголии выделена мезозойская цеолитоносная провинция, в которой цеолитолиты большинства месторождений имеют диагенетическое происхождение [1]. На Балканах, в Закарпатье и Греции, в Средней и Малой Азии, в Закавказье, на Украине, в Поволжье и Забайкалье, в Корее и в других регионах цеолитолиты практически всех крупных месторождений в формациях верхнего мелапалеогена образовались в морских условиях в стадию диагенеза [31, 38, 49, 2, 4, 28]. В миоцен-антропогеновых и в современных морских и озерных отложениях Европы, Азии, Африки и Америки цеолитолиты, как правило, имеют диагенетическое происхождение [44, 43, 40, 39, 41]. Е. Пассаглиа отмечает [42], что диагенетические шабазиты и филлипситы являются главными компонентами многих цеолитизированных вулканокластических новейших отложений Италии. Таким образом, диагенетические цеолитолиты являются наиболее распространенным генетическим типом в стратифицированных формациях значительного большинства цеолитоносных регионов. Можно утверждать, что в Альпийской зоне в основном этот генетический тип образует месторождения промышленного значения [17, 23, 31, 38, 42, 46, 49]. Особенно показательным для рассматриваемой проблемы является образование диагенетических цеолитов в больших масштабах в современных морях и озерах. Общим для диагенетических цеолитолитов (в том числе и изученных) является наличие пирокластического материала (обычно вулканического стекла кислого состава) в качестве исходного вещества, а также присутствие в них парагенезиса цеолиты-сметиты-кремнистые минералы (низкотемпературный кристобалит, халцедон, опал).

Геологические критерии. Признаками диагенетического происхождения цеолитолитов ШГМ являются: 1) переслаивание собственно осадочных пород с цеолитолитами и генетически связанными с ними монтмориллонитизированными туфами; 2) наличие в цеолитолитах остатков микрофауны; 3) отсутствие пространственной связи цеолитолитов с имеющимися на месторождении разломами; 4) отсутствие в поле развития цеолитолитов, за исключением нескольких пунктов, парагенезов, типичных для гидротермально-метасоматических фаций, с характерной для них зональностью; 5) значительное площадное развитие цеолитолитов и совмещение их с площадью распространения отложений вулканогенно-осадочной формации среднего эоцена; 6) слабый транзит вещества в процессе преобразования пеплов в цеолитолиты; 7) наличие в цеолитолитах низкотемпературных, а также практически неизмененных малостойких минералов (халцедона и кристобалита—продуктов раскристаллизации опала, биотита, пироксенов и других).

По мнению авторов, перечисленные признаки и факты в совокупности уже достаточно определенно указывают на диагенетическое происхождение цеолитолитов ШГМ.

Механизм цеолитообразования. Об условиях формирования диагенетических цеолитолитов многое уже известно, но некоторые важные аспекты цеолитообразования пока еще разработаны недостаточно. Благодаря каким факторам и в какой форме происходит раство-

рение пирокластического материала; каким образом осуществляется синтез продуктов растворения и кристаллизации цеолитов (в виде ли мономеров или полимеров), предшествует ли этому образование промежуточной метастабильной фазы или цеолиты возникают непо-

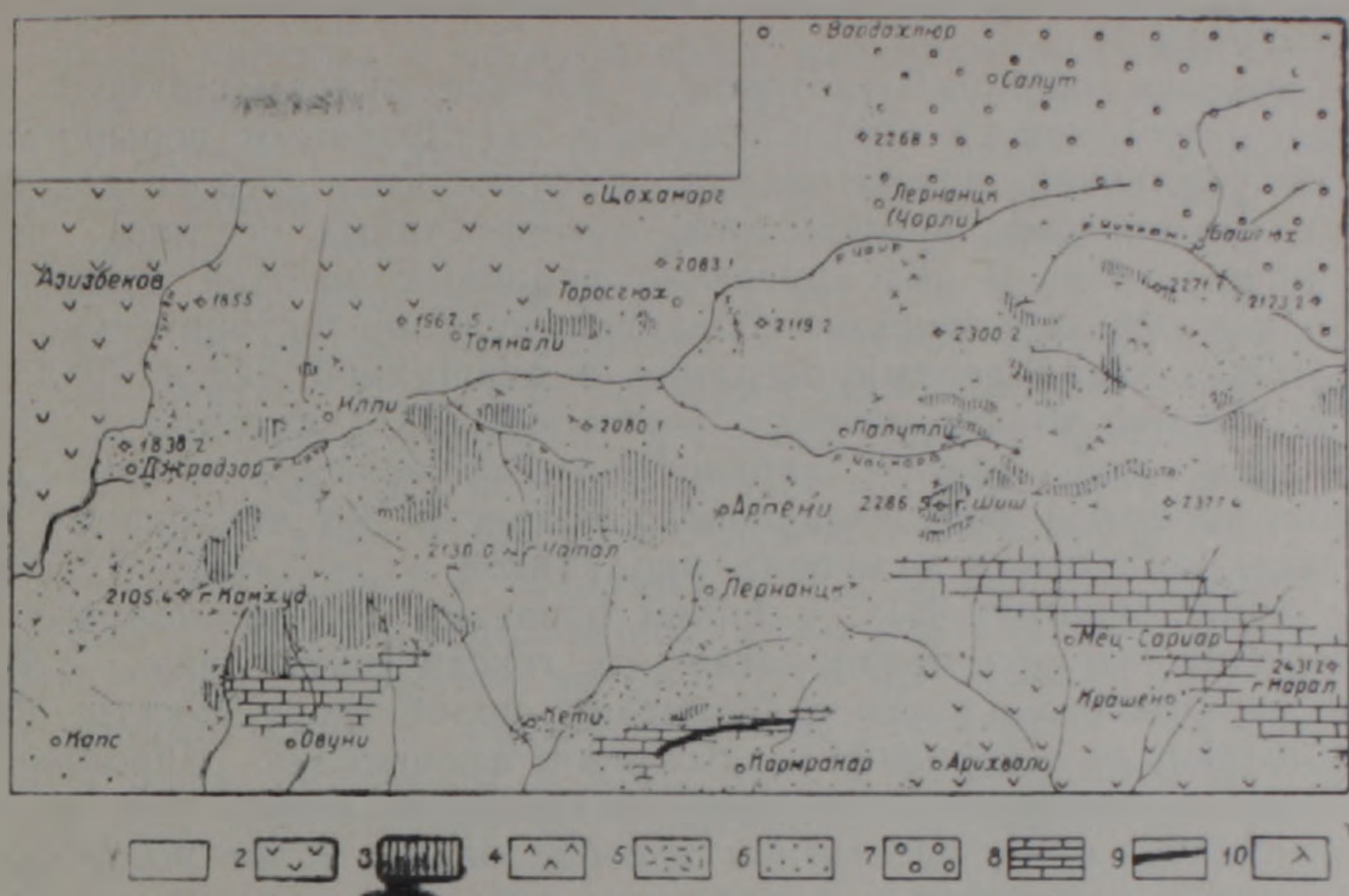


Рис. 1. Схематическая геолого-петрографическая карта западной части Ширакского хребта. Составил Р. Т. Джрбашян. 1966. М 1:50.000. Усл. обозн.: 1. Аллювиально-делювиальные отложения; антропоген. 2. Туфы и базальты; неоген-плейстоцен. 3. Диорит-порфириды; верхний эоцен. 4. Трахиандезиты, андезиты; верхний эоцен. 5. Риолиты, дациты; верхний эоцен. 6. Туфы пепловых потоков, туфопесчаники, туфоалевролиты, туфоаргиллиты, цеолитолиты, монтмориλλονитовые глины, известняки, кремнистые породы; средний эоцен (ширакская свита). 7. Дацииты, риолиты, их туфобрекчии; средний эоцен. 8. Известняки, мергели, туфопесчаники; верхний мел. 9. Офиолиты, офиолитокластиты, пироксениты; верхний мел (?). 10. Падение пластов.

средственно из поровых флюидов; какие именно конкретные параметры определяют видовой состав цеолитов; почему парагенезис цеолиты-сметиты-кремнистые минералы является постоянным в цеолитолитах диагенетического происхождения. Существующие представления оставляют место для субъективных мнений: нет достаточно строгой теории, последовательно описывающей все стадии диагенетического цеолитообразования. Разумеется, авторы не претендуют дать исчерпывающий ответ на указанные вопросы; задача у них значительно более скромная—изложить свою точку зрения по этой проблеме, основываясь на материале по двум*) из наиболее крупных (промышленного масштаба) месторождений цеолитолитов.

Цеолитизация в условиях морского диагенеза есть результат реакции между твердой фазой и водой. Следовательно, характер и тип цеолитизации определяются прежде всего природой исходного вещества, а также концентрацией солей, ионным составом и рН водной среды. В нашем случае цеолитолиты образовались в среднеэоценовом море, в котором осаждались карбонаты и пепел, но при этом условия для обитания фауны были благоприятными (часто встречающиеся в цеолитолитах остатки микрофауны). Таким образом, реаген-

* Имеется в виду и Ноемберянское месторождение РА.

том была морская вода, близкая к нормальной, но состав которой временами и на отдельных участках бассейна заметно изменялся. Исходным веществом был пирокластический материал двух генетических типов: 1) пеплов течения, имеющих сравнительно ограниченное распространение и локализованных вблизи вулканических аппаратов, и 2) пеплов выпадения, отлагавшихся на значительном удалении от вулканов.

Отложения пепловых потоков в составе рудовмещающей толщи отвечают периодически повторяющимся эксплозивным вспышкам вулканизма различной интенсивности, сменяющимся относительным затишьем, накоплением карбонатных и терригенных осадков, перемылом пирокластики. В поле развития пепловых потоков зафиксированы [8] кольцевые и неполно-кольцевые вулкано-тектонические структуры (ВТС) с кальдерами оседания в вершинной части. Отложения рудовмещающей толщи слагают основания ВТС, которые в нескольких пунктах прорываются дайкообразными телами трахиандезитов и диорит-порфиров верхнеэоценового возраста. Во внутренних частях ВТС выступают нежки и купола риодацитов и риолитов. Пространственная совмещенность ВТС с полем развития среднеэоценовых пирокластических потоков предполагает их генетическую связь, если учитывать продолжительность становления подобных структур. Однако нет сомнения, что первичные источники извержения пирокластических потоков (трещины, отдельные центральные жерла или их система) разрушены или существенно преобразованы более поздними вулканическими процессами и внедрением субвулканических тел. В разрезах рудовмещающей толщи воссоздается лишь многократная смена интенсивности вулканических эксплозий, преобладание тонкообломочных фаций и антидромная (риодацит, риолит-дацит) эволюция состава изверженного материала. Можно допустить также существование отдельных вулканических центров, действовавших одновременно и поставлявших на поверхность в различной степени дифференцированный эксплозивный материал с завершающими выбросами пирокластики дацитового состава. В завершение вопроса об источнике и характере исходного вещества укажем, что максимальные содержания цеолитов (порядка 80%) отмечаются в туфах второго генетического типа—пеплов выпадения, характеризующихся сравнительно однородным составом и имеющих алевропелитовую размерность. Отметим также, что порфирокласты (кварц, плагиоклазы, циркон, биотит) и литокласты (андезиты, липариты) не подвергаются цеолитизации. В цеолиты и смектиты преобразуются витрокласты (пемза и перлитовые обломки) и стекло связующей массы. Последняя состоит из тонкой витрической пыли, которая преобразуется главным образом в монтмориллонит и занимает пространство между более крупными (в основном алевритовой размерности) обломками стекла, замещенными цеолитом. Таким образом, не вся пирокластика преобразуется в цеолиты и смектиты, а только определенные фрагменты кислого стекла, которые, вследствие перераспределения ювенильных компонентов в исходном магматическом расплаве, оказались обогащенными кремнеземом и щелочами.

Как показали экспериментальные исследования [25, 34, 48], характер кристаллизации цеолитов определяется термобарическими условиями при фиксированном составе системы или составом системы при фиксированных термобарических условиях. Если принять во внимание, что изученные цеолитолиты образовались по сравнительно однородному исходному материалу, а преобразующим агентом была морская вода (раствор с буферным свойством), можно считать, что

фиксированными (в значительной мере) были и термобарические условия, и состав системы. Иначе говоря, цеолитообразование имело место в сравнительно однородной устойчивой среде.

Как известно, по сравнению с кристаллическими веществами, природное стекло характеризуется более низкой энтропией, т. е. более высокой свободной энергией и растворимостью, большей реакционной способностью в низкотемпературных условиях. Исследования показали, что тонкие пепловые частицы в морской среде начинают распадаться уже во взвешенном состоянии [5, 37, 46, 48, 33, 34]. Косвенным свидетельством этого является наличие диагенетических цеолитов в отложениях современных морей и озер. По данным Д. Брека [5], скорость растворения природного стекла со 100 см^2 его поверхности колеблется от 1 до 10 мкг в день. При такой скорости частицы алевритовой размерности могут полностью раствориться в течение первых десятков лет. Р. Сардам считает [11], что преобразование пирокластики риолита-дацитового состава в филлипсит в озерах Невады происходит в течение 600 лет. Р. Хей [35] по C^{14} в гейлюссите определяет возраст цеолитизированных туфов в озерных отложениях Калифорнии в 10000 ± 400 лет. Хотя данные Р. Сардама и Р. Хей заметно отличаются от приводимых Д. Бреком, однако они также указывают на возможность массового синтеза цеолитов из продуктов распада кислого стекла в стадию седиментации и диагенеза. Итак, растворение кислого стекла в морской воде происходит в масштабах и со скоростью, вполне достаточных для образования промышленных концентраций цеолитов в диагенезе.

По мнению авторов, растворение стекла происходит не на ионном уровне, что в первую очередь справедливо в отношении поведения алюминия в морской воде; для перехода его в раствор и затем в состав анионной группировки (цеолитов и смектитов) требуются значительно более экстремальные условия, чем обстановка морского диагенеза (в частности, весьма высокий pH). Данные по изучению кинетики образования некоторых синтетических цеолитов показывают, что их кристаллизации предшествует формирование исходного гелеобразного субстрата [25, 34, 33]. Д. Брек [5], отмечая, что образование природных цеолитов происходит путем растворения стекла с его поверхности и последующей перекристаллизации растворенного материала (что согласуется с динамикой образования синтетических цеолитов), вместе с тем, не отрицает возможность их синтеза из гелей. По мнению Р. Баррера [29], формирование сложных решеток цеолитов трудно объяснить последовательным присоединением единичных алюмо- и кремнекислородных тетраэдров—гидратированных силикатных и алюминатных ионов. Экспериментальные исследования, в том числе по получению цеолитов из вулканического стекла [37, 46, 33, 47, 24], показали возможность их формирования за счет реакций циклических тетраэдров кремнезема. В результате этих исследований установлены константы скорости кристаллизации цеолитов при полимеризации олигомеров кремнезема, а также константы равновесия и свободной энергии первичных цеолитообразующих реакций. Кроме того, синтезированы цеолиты из смеси кремневого и алюмогидроксильного геля и показано [24, 53, 47], что важным фактором при этом является наличие зародышей в гелевом растворе. Кроме экспериментальных, имеются данные эмпирических наблюдений: в приповерхностном слое осадка обнаружены одновременно все три фазы—стекло, гель и цеолиты [11, 30]. Учитывая все это, можно думать, что соединения, в виде которых происходит растворение стекла и которые, ассоциируясь, образуют зародыши, а затем и кристаллы цеолитов и смектитов, представляют собой силикатные и алюмосиликатные бло-

ки, имеющие достаточно сложное строение и близкие к нестехиометрическим полимерам с многочисленными некомпенсированными связями. По данным А. А. Маракушева [14], в структуре кислых стекол существуют алюмосиликатные группировки с изначально кодированными связями между составляющими их элементами. Наличие таких группировок в составе стекла указывает на его предрасположенность распадаться на сравнительно автономные алюмосиликатные, тетра- и октаэдрические блоки или обрывки цепей. Полимеризация этих слабо структурированных образований, по мнению авторов, и приводит к формированию гелей, а затем к кристаллизации последних в цеолиты. Однако нельзя исключить, что часть цеолитов может возникнуть непосредственно из продуктов растворения стекла, минуя стадию гелеобразования.

Переходя к рассмотрению парагенезиса цеолиты-сметиты-кремнистые минералы, отметим, что данные по петрографии и минералогии изученных цеолитолитов указывают по крайней мере на два этапа процесса цеолитообразования. Первый этап соотносится со стадиями седиментации и раннего диагенеза и протекает в «открытой» системе, второй—охватывает стадии позднего диагенеза и начального катагенеза и реализуется в «закрытой» системе. «Закрытая» система, по мнению авторов, соответствует ситуации, для которой характерны: наличие порового пространства как среды минералообразования, отсутствие значительного притока в эту среду Н-ионов, дефицит кислорода, затруднительный вынос вещества за пределы реакции и накопление ее продуктов в иловой и поровой воде. На первом этапе осуществляется распад стекла на силикатные и алюмосиликатные блоки, частью их полимеризация, развитие слабо индивидуализированных новообразований, представленных в основном почти изотропными глобулями цеолитов и криптокристаллическим монтмориллонитом, замещающим стекло пелитовой размерности и тонкие волосовидные поры пемзы. Одновременно образуются опал и (иногда) селадонит. На этом этапе активность магния является преобладающей (фиксация сметитов). Второй этап можно назвать этапом прогрессивной кристаллизации и образования сложных псевдоморфоз по витрокластике. Для него характерны: формирование видового состава цеолитов, рост индивидуализированных кристаллов в свободных полостях, генерация пренита, селадонита, идингсита, пластинчато-волокнистого монтмориллонита, а также преобладающая активность щелочей и кальция.

При рассмотрении парагенезиса цеолиты-сметиты-кремнистые минералы сразу же возникает вопрос—почему в одинаковых условиях диагенеза, по одному и тому же исходному взрывному материалу, на площади одного и того же месторождения в одних случаях формируются цеолиты, в других—сметиты, нередко образующие здесь самостоятельные залежи промышленного значения. Надо думать, что, несмотря на сходные условия минералообразования, поля развития цеолитов и сметитов все же существенно различались между собой. В этой связи отметим, что на площади ШГМ распространены цеолитолиты с незначительной примесью сметитов, бентонитовые глины с незначительной примесью цеолитов и породы смешанного состава—с соразмеримым содержанием этих минералов. Таким образом, можно говорить о существовании здесь самостоятельных полей образования цеолитов и сметитов, которые однако иногда перекрывались. По мнению авторов, область цеолитов в основном совпадает с заключительной «закрытой» стадией минералообразования, а область сметитов—преимущественно с начальной «открытой». Авторы

исходят, в частности, из того, что для поликонденсации отделившихся от стекла тетра—и октаэдрических блоков необходим дополнительный приток в систему Н-ионов, что обеспечивалось при «открытой» стадии минералообразования и было сравнительно затруднено при «закрытой». Как известно, реакция образования элементарного димера протекает с участием двух ионов водорода (по схеме: $2\text{SiO}_4^{+} + 2\text{H}^{+} = \text{SiO}_6^{+} + \text{H}_2\text{O}$). Несомненно, что для образования полимеров (сметитов и цеолитов) из продуктов распада стекла водородных ионов потребуется значительно больше. Таким дополнительным источником Н-ионов могли стать газы, которыми был насыщен исходный вулканический материал. Исследования показали, что механизм формирования туфов ШГМ предполагает сохранение в потоке части тепла и летучих к моменту их осаждения. Хлор, сульфат- и фторид-ионы, углекислота, растворяясь в морской воде, могли создать множество активных центров минералообразования. По-видимому, немаловажное значение имели и собственно морские газы (CO_2 , H_2S , O_2), а также особенности их распределения в бассейне в зависимости от глубины, удаленности от берега, жизнедеятельности организмов и т. д. Р. Хей [35, 36] наблюдал фаціальную приуроченность цеолитовых и глинистых минералов: в прибрежных осадках озер преобладают монтмориллонит и слабо измененное стекло, которые, по мере удаления от берега, сменяются феллипситом, клиноптилолитом и другими цеолитами. На месторождении Итая (Япония) выделяются три зоны [51], в которых также прослеживается переход вулканического стекла и монтмориллонита (первая зона) в клиноптилолит и морденит (вторая зона) и затем в альбит (третья зона).

Как известно, в морской воде, в отличие от поровой, ионы магния в 5—6 раз преобладают над ионами калия и кальция. Возможно поэтому на метастабильных продуктах растворения стекла вначале фиксируются катионы магния, образуя ядра монтмориллонита. Очевидно, магний занимает прежде всего вакантные позиции в октаэдрических группировках, проявляющих себя как нестехиометрические полимеры. На площади ШГМ область формирования сметитов в основном ограничивалась наддонной водой и верхними слоями осадка, где имелся избыток Н-ионов и магния, происходило активное взаимодействие стекла и морской воды, имел место более свободный транзит вещества, интенсивнее осуществлялась поликонденсация алюмосиликатных и силикатных группировок. Очевидно, сметиты образовались не только путем синтеза продуктов растворения стекла, но и в результате его гидролиза, сопровождавшегося ограниченным обменом и перестройкой остаточного алюмосиликатного материала, т. е. метасоматическим путем в относительно консолидированном осадке, в области преимущественного развития цеолитов (что и явилось причиной формирования пород смешанного, цеолит-сметитового состава). По мнению авторов, об этом свидетельствуют, в частности, сохранившиеся в бентонитовых глинах детали реликтовых структур туфов.

По мере захоронения осадка, т. е. возрастания «закрытости» системы, а также изменения соотношения концентраций щелочей и щелочных земель в поровой воде (по сравнению с наддонной), в силу вступают такие факторы, как ионные потенциалы, заряд, определяющие химическую активность элементов. В результате на поверхности продуктов растворения стекла в больших масштабах фиксируются ионы калия и натрия, что знаменует массовое формирование цеолитов. Возможно, последние образуются и в поле развития сметитов, однако масштабно цеолиты фиксируются там, где формирование сметитов в основном прекращается. В условиях низких температур ско-

рости реакций образования алюмосиликатов незначительны, поэтому до завершения катагенеза в смектиты успевает преобразоваться лишь наиболее реакционноспособная часть стекла—фрагменты пелитовой размерности; отметим, что в породах смешанного состава смектиты концентрируются в основном во фракции $<0,01$ мм. Таковы, по мнению авторов, условия формирования цеолитов и смектитов ШГМ. Теперь о кремнеземе и его минеральных формах.

Кремнезем является важным фактором процесса цеолитообразования, а его минеральные формы—низкотемпературный кристобалит, халцедон, опал—постоянными спутниками рассматриваемого парагенезиса. По мнению авторов, источником кремнезема, цеолитов и смектитов является одно и то же исходное вещество—пирокластический материал кислого состава. Вынос избытка кремнезема из кислого стекла способствует его полному распаду, что особенно интенсивно проявляется на границе твердой фазы и воды благодаря резкому повышению рН [7]. О перенасыщенности кремнеземом среды цеолитообразования свидетельствует, в частности, повышенное содержание в цеолитах свободного SiO_2 (табл. 1). Вынос кремнезема из стекла осу-

Таблица 1

Содержание свободного кремнезема в цеолитолитах ШГМ

Ширакская группа месторождений	№№ обр. %	20/1	26/1	27/2	38/2	37/1	38/1	45/2	46/1	16/2
		17,6	5,3	3,9	24,4	12,3	19,3	7,1	17,4	4,6

ществлялся в столь значительных масштабах, что его хватило не только на построение структур цеолитов и смектитов, а также на рассеянные формы его минералов, но и на образование самостоятельных линз и пластов кремнистых пород мощностью до 2—3, редко до 6 м. Последние обычно подстилают пласты цеолитоцитов и бентонитов, но иногда встречаются и на других уровнях разрезов. Нужно отметить, что залегающие выше рудовмещающей толщи известняки также интенсивно окремнены, что свидетельствует об активности кремнезема в стадию катагенеза, т. е. об относительной продолжительности процесса цеолитообразования.

Установлено, что в природных водах кремнезем растворяется только до определенной концентрации, образуя истинный раствор, а избыток его приводит к полимеризации SiO_2 и образованию коллоидных систем [12, 22, 7]. При этом растворимость SiO_2 практически не изменяется в природных средах с рН от 1 до 8,5; лишь при $\text{pH} > 9$ она резко возрастает в связи с диссоциацией монокремневой кислоты [7]. Очевидно, в древних бассейнах кремненакопление имело свои особенности, но в общем случае, если диспергированный кремнезем превышает критическую концентрацию для данной системы, то в образующихся коллоидных растворах он оказывается неустойчивым. Это обстоятельство оценивается [7, 12] как начало осаждения кремнезема: при поступлении в систему новых его порций происходит полимеризация частиц и их фиксация под воздействием силы тяжести. Авторы считают, что в цеолитолитах ШГМ аморфный кремнезем (опал) осаждался из гелей, образующихся в результате полимеризации тетраэдрических блоков—продуктов распада кислого стекла. При этом осаждение основной массы кремнезема предшествует осаждению смектитов и цеолитов, если учесть, что линзы и пласты кремнистых пород, как правило, подстилают залежи бентонитов и цеолитоцитов. Скрытокристаллические (халцедон) и кристаллические (низкотемпе-

ратурный кристобалит) формы кремнезема образуются по опалу, скорее всего в стадию катагенеза.

В заключение коротко об условиях формирования видового состава цеолитолитов ШГМ и особенностях распределения здесь цеолитовых минералов. Нет достаточной ясности в вопросе о том, в каких именно конкретных, геохимически узко ограниченных, условиях фиксируются те или иные цеолитовые минералы. Вместе с тем, исследователи [25, 37, 51, 42, 43] единодушны, считая, что определяющими факторами при формировании видового состава цеолитолитов являются геохимические условия среды цеолитообразования и природа исходного материала. Низкие температуры, колебание (хотя и в узких пределах) значений pH, наличие пересыщенных кремнеземом поровых растворов обуславливают метастабильные условия реакций цеолитообразования. В этих условиях, как считают [25, 51, 42], пределы полей кристаллизации отдельных видов цеолитовых минералов определяются соотношением активностей щелочей, щелочных земель и кремнезема. Однако надо полагать, что другие факторы также имеют важное значение (фациальная обстановка, гранулометрия исходного материала и т. д.). По мнению авторов, поля развития клиноптилолита, морденита, анальцима и филлипсита на площади ШГМ определялись, главным образом, концентрацией натрия, калия, кремнезема в поровой воде, их активностью на разных стадиях цеолитообразования, pH среды, химическим и гранулярным составом материала, а также морфологией и режимом бассейнов седиментации.

Поскольку процесс цеолитообразования протекает непрерывно-вплоть до полной герметизации системы транзита, характеристики иловых и поровых растворов постоянно изменяются: после разгрузки (осаждения цеолитов и кремнезема) они становятся недосыщенными, затем (с поступлением новых порций вещества) вновь пересыщенными и т. д. По мнению авторов, фиксация морденита соответствует моменту максимальной концентрации в растворе кремнезема и щелочей при доминирующей активности натрия и повышенных значениях pH. Такие условия предпочтительно возникают при растворении наиболее кремнистых стекол, на что указывают особенности вторичных изменений и химизм морденитовых пород ШГМ. В сходных условиях образуется и клиноптилолит, но, очевидно, при доминирующей активности калия. Не случайно, что среди прочих цеолитов чаще всего в ассоциации с морденитом встречается клиноптилолит. В отложениях соляных озер наблюдается связь между цеолитовыми минералами и степенью осолонения бассейнов [45, 35]: значительные концентрации клиноптилолита и морденита отмечаются для обстановки, близкой к нормально-морской; по мере усиления эвапоритизации формируются ассоциации с филлипситом, эрианитом, шабазитом, анальцимом, клиноптилолитом, после которых фиксируются уже собственно эвапоритовые минералы. Таким образом, условия, благоприятные для формирования клиноптилолит-морденитовой ассоциации, соответствуют низкому уровню эвапоритизации озер или же морской воде с несколько повышенной концентрацией солей. Морденит-клиноптилолитовая минерализация характерна для многих месторождений США, Европы и Азии [1, 2, 9, 15, 31, 35, 40, 45, 46, 50]. Показательно, что она является обычной и для высококремневых перлит-цеолитовых месторождений. Она широко распространена также в областях современного вулканизма, где формируется при низких давлениях и температурах в слабощелочной среде [21]. Соотношение компонентов может быть различным, но чаще преобладает клиноптилолит—как в океанических отложениях, так и в континентальных. В меловых и палеогеновых

океанических отложениях господствует клиноптилолит [11, 13]. Исследованный А. Г. Коссовской [11] образец океанической эоценовой породы почти полностью состоит из кристобалита и клиноптилолита. В меловых и палеогеновых вулканогенно-осадочных формациях Альпийской зоны заметно преобладает клиноптилолит, как и в эоценовой формации Грин Ривер (США), в кремнисто-меловых формациях Англии и Урала, в вулканогенно-осадочных формациях фанерозоя Сибири, Монголии, Японии и в других регионах [1, 2, 11, 15, 45, 46, 50]. Создается впечатление, что условия для образования промышленных скоплений морденита возникают значительно реже, и что это в основном связано с установлением в растворах относительно редкого соотношения активностей натрия, калия, кальция и кремнезема.

Образование анальцимовых пород ШГМ авторы связывают с перерождением сравнительно низкокремневых стекол в условиях узких заливов с повышенной концентрацией натрия, а также с более грубообломочными, алеврито-псаммитовыми фациями. По данным Р. Хей [35, 36], в современных и плейстоценовых озерах Калифорнии с максимальной концентрацией солей анальцим образуется совместно с калишпатом и сирлезитом. В менее минерализованных озерах он ассоциируется с филлипситом, клиноптилолитом и эрианитом. Но во всех случаях анальцим фиксируется позднее других цеолитов по схеме [35]: стекло→гель→филлипсит→клиноптилолит→анальцим. Он образуется также путем прямого осаждения из вод или поровых флюидов современных содовых озер и древних морских бассейнов [32, 43, 16]. Указанные и другие данные [5, 18, 25], а также особенности вещественного состава анальцимовых пород ШГМ, позволяют считать, что анальцим фиксируется здесь после клиноптилолита и морденита из недосыщенных кремнеземом и насыщенных щелочами и кальцием поровых флюидов.

Филлипсит в цеолитолитах ШГМ содержится в качестве второстепенной примеси, что затрудняет его генетическую интерпретацию. Он встречается здесь во всех типах пород, но чаще ассоциируется с анальцимом. В миоценовых океанических отложениях филлипсит является породообразующим минералом и формируется в результате палагонитизации базальтовых туфов [11] или за счет андезит-дацит-риолитовой пирокластики в диагенезе [13]. На континенте промышленные концентрации филлипсита в морских древних отложениях очень редки. По данным А. С. Михайлова [16], на территории бывшего СССР известно только одно месторождение филлипсита, локализованное в верхнеэоценовой туфогенной толще Ахалцихского района (Грузия). Можно предположить, что филлипсит ШГМ образуется за счет стекла с сравнительно низким модулем из недосыщенных кремнеземом поровых флюидов до или после фиксации морденита и клиноптилолита. При обильном поступлении в систему кремнезема (как показано выше), состояние недосыщенности им поровых растворов было кратковременным и, очевидно, поэтому филлипсит образует здесь лишь рассеянную минерализацию.

Особенности формирования видового состава цеолитоцитов ШГМ позволяют заключить, что для образования здесь ряда минеральных видов цеолитов достаточно было весьма незначительного изменения параметров среды минералообразования. Такая же чувствительность к небольшим изменениям среды отмечается и при цеолитообразовании в областях современного вулканизма [19, 20]. Иначе трудно объяснить многообразие цеолитовых минералов в составе однотипных аргиллизитов в пределах одного месторождения. Вместе с тем, пока еще нет полной ясности в том, какие именно «узкие» геохимические

барьеры стимулируют фиксацию тех или иных видов цеолитовых минералов. Детализация этого важного вопроса—задача будущих исследований.

По-видимому, можно считать установленным (по крайней мере, для некоторых обстановок) зональное размещение цеолитовых фаций. Примеры латеральной зональности в новейших отложениях приводились выше [35, 36, 51]. В эоценовой формации Грин Ривер закартирована прибрежная зона монтмориллонита со свежим стеклом без цеолитов, которая к центру бассейна сменяется морденит-клиноптилолитовой зоной и затем—морденит-клиноптилолит-анальцимовой [45]. В вулканогенно-осадочных формациях мела, палеогена и неогена ряда районов Японии выделяются следующие зоны, отражающие изменение минеральных фаций в зависимости от различных факторов минералообразования [50]: вулканическое стекло+монтмориллонит+опал→морденит+клиноптилолит+монтмориллонит→гейландит+анальцим→ломонитит+корренсит+хлорит. Очевидно, последняя зона относится уже к фациям регионального метаморфизма.

Исследования показали, что на площади развития цеолитолитов ШГМ отсутствует сколько-нибудь отчетливо выраженная горизонтальная или вертикальная зональность в распределении отдельных видов цеолитовых минералов. По мнению авторов, это объясняется в основном низким уровнем постседиментационного изменения цеолитолитов, сравнительно однородным составом исходного вещества и морфологией бассейнов седиментации. Слабо дифференцированный пепловый материал осаждался в сравнительно узких бассейнах, с самого начала предопределяя незакономерное распределение зон с локальными особенностями цеолитообразования. Далее действовали такие факторы, как первичная газонасыщенность пеплового материала, скорость захоронения осадков, т. е. продолжительность пребывания частиц в «открытой» или «закрытой» системах, химическая активность участвующих в реакции элементов на разных стадиях минералообразования. Сложное сочетание указанных факторов исключало первичное зональное распределение минералов, но стимулировало формирование цеолитов разного видового состава в различных соотношениях со смектитами. Постседиментационные изменения на уровне незавершенного катагенеза (характерном для отложений рудовмещающей толщи), сравнительно незначительная амплитуда погружения осадков, слабое проявление регионального метаморфизма (связанного со складчатостью) не способствовали зональному перераспределению цеолитов и смектитов по степени их гидратации и устойчивости к различным термобарическим условиям.

В двух пунктах ШГМ (севернее села Кети и в районе горы Ухтасар) рудовмещающая толща прорвана дайкообразными телами андезито-дацитов, вероятно, верхнеэоценового возраста. Вдоль эндоконтактов этих тел вмещающие туфы подвергнуты гидротермальному изменению. Интенсивность изменения к экзоконтактам постепенно ослабевает и далее признаки гидротермальной деятельности полностью исчезают. В зоне гидротермально измененных пород развивается инородная для данной формации ассоциация с кристаллическим кальцитом, агатом, кварцем, другими гидротермальными минералами, в том числе с клиноптилолитом и морденитом. Наличие здесь последних двух минералов, родственных парагенезам рудовмещающей формации, может рассматриваться как пример конвергенции при формировании цеолитовых фаций.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ՇԻՐԱԿԻ ԽՄՐԻ ՑԵՈԼԻՏՈԼԻՏՆԵՐԻ
ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԵՐԻ ԾԱԿՈՒՄՆԱՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում քննարկվում են ՀՀ Շիրակի խմբի ցեոլիտոլիտային հանքավայրերի ձևավորման երկրաբանական և երկրաբիմիական պայմանները: Ցույց է տրված թթու կազմի առաջնային հրաբխային ապակու տարալուծման սկզբունքային հնարավորությունը ծովային դիագենեզի պայմաններում: Ցեոլիտների առաջացումն ընթանում է տրոհման հետևանքով ստացված նյութի հետագա բյուրեղացման ճանապարհով: Ուսումնասիրության հիման վրա եզրակացություն է արվում, որ Շիրակի խմբի ցեոլիտոլիտների հանքավայրերը պատկանում են ստրատիֆորմ դիագենետիկական տիպին, որն արդյունաբերական նշանակություն ունեցող հանքավայրերի շարքում ունի ամենից լայն տարածում:

I. KH. PETROSOV, A. KH. MNATSHAKANIAN

GENESIS OF ZEOLITOLITES OF THE SHIRAK GROUP DEPOSITS
OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Abstract

The present paper discusses geological and geochemical conditions of zeolitolite formation in the Shirak Group Deposits (SGD). A principle possibility of acid volcanic glass dissolution whit following zeolite crystallization from its decay products in diagenesis conditions is shown. The authors come to a conclusion that the SGD zeolitolites are of a stratified diagenetic type, which are the most abundant among zeolitolites of industrial value.

ЛИТЕРАТУРА

1. Амарджагал П., Корим М. Мезозойская цеолитоносная провинция Монголии. Прага: Проспект методика, 1989, с. 71—76.
2. Ахлестина Е. Ф., Курлаев В. И. О цеолитоносности эоценовых пепловых отложений Саратовского и Волгоградского Поволжья.—Тр. Всесоюзн. конф. по цеолитам. Тбилиси: 1981, Тбилиси: 1985, с. 41—44.
3. Богатов В. И., Ван А. В. Перспективы поисков цеолитов в Сибири.—Разведка и охрана недр, 1988, № 5, с. 3—6.
4. Бойко В. С., Шабанина Н. В., Журавлев Ю. П. Аутигенные цеолиты в средне-эоценовых зернистых фосфоритах Центральных Кызылкумов.—Узб. геол. журн., 1986, № 4, с. 54—58.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Изд. Мир, 1976.
6. Гогишвили В. Т. Эпигенетичность стратиформных месторождений высококремнистых цеолитов (на примере Закавказья).—В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. Звенигород, 1978, с. 14—15.
7. Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. Изд. «Мир» 1967.
8. Джрбашян Р. Т. Палеогеновые вулканические пояса зоны замыкания океана Тетис (Малый Кавказ).—Автореферат докт. дисс. Тбилиси; 1990, 59 с.
9. Колодезников К. Е. Девон и нижний карбон—новый этап промышленной цеолитоносности. Тр. 4 Болгарского совещ. по цеолитам. Бургас: 1985. София: 1986, с. 20—24.
10. Корниевский В. Г., Корниевский Е. В. Сакмарская зона—вероятная цеолитоносная провинция Урала. Мат. 2 Уральского металлоген. совещания, Свердловск, 1991, с. 185—186.

11. Коссовская А. Г. Генетические типы цеолитов в стратифицированных формациях.—Литология и полезн. ископ., 1975. № 2, с. 23—44.
12. Краускопф К. Геохимия кремнезема в осадочных отложениях. В кн.: Геохимия литогенеза. М.: Изд. ИЛ, 1963, с. 210—233.
13. Лисицына Н. А., Бутузова Г. Ю. К вопросу о составе и генезисе океанических цеолитов.—В кн.: Геохимия, генезис и использование природных цеолитов, Звенигород; 1978. 80 с.
14. Маракушев А. А., Яковлева Е. Б. О происхождении перлитов.—Вест. МГУ, сер. 4, № 1. 1980, с. 3—17.
15. Махутин Р. Г., Вааг О. В., Соколов П. И., Никитина Е. И., Константинова С. А. Цеолито- и монтмориллоносность нижнего карбона Сибирской платформы.—В кн.: Полезные ископаемые Сибири в связи с гипергенными процессами. Новосибирск: 1969, с. 32—37.
16. Михайлов А. С. Филлипсит в вулканогенно-осадочных отложениях Ахалцихского района (Закавказье).—В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов, Звенигород; 1978, 54 с.
17. Мнацакяня А. Х., Петросов И. Х. Вещественный состав цеолитовых пород Ноябрьского месторождения Армянской ССР.—Изв. АН АрмССР, Науки о Земле, 1983, № 2, с. 19—37.
18. Молик В. А., Хлыбов В. В., Плотников М. А. Анальцитсодержащие отложения верхней перми севера Русской плиты и возможные пути их практического использования.—Тр. 3 Республиканского семинара, Сыктывкар: 1989, с. 46—50.
19. Набоко С. И. Закономерности цеолитообразования в областях разгрузки гидротермальных систем мира.—В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. Звенигород: 1978. с. 8—9.
20. Набоко С. И., Главатских С. Ф. Высокремнистые цеолиты Долины Гейзеров на Камчатке.—В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов. Звенигород: 1987, с. 52—53.
21. Наседкин В. В., Наседкина В. Х. Генетические и морфологические типы клин-оптилолит-мordenитовых пород вулканических областей.—В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов, Звенигород; 1978, с. 52—53.
22. Окамото Г. Свойства кремнезема в воде. В кн.: Геохимия литогенеза, М.: Изд. ИЛ, 1963, с. 196—210.
23. Петросов И. Х., Мнацакяня А. Х. Парагенезис монтмориллонит-стильбит-клин-оптилолит и его генетический смысл.—Изв. АН АрмССР, Науки о Земле. 1983, № 6, с. 23—31.
24. Саркисян О. А. Палеоген Севано-Ширакского синклинория. Ереван: Изд. Митк. 1965.
25. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. М. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Изд. Наука, 1970.
26. Супрычев В. И., Новиков В. Л., Выборов В. В. Цеолитовая минерализация в пермских вулканогенно-осадочных отложениях Юго-Западного Дарваза.—ДАН Тадж. ССР, 1988, № 12, с. 809—812.
27. Турченко Г. П. Оптическая диагностика цеолитов в триасовых вулканитах Кузбасса.—В кн.: Мат. Всесоюз. семинара, Новосибирск: 1984, № 1, с. 95—103.
28. Цихоцкая Н. Н. О цеолитах палеогена Украины.—Геол. журн., Киев. 1986, с. 18—23.
29. Barrer R. Synthesis of zeolites. Zeolites: Synth., Struct., Technol. and Appl. Amsterdam e. a., 1985, p. 3—36.
30. De Kimppe C., Kodama H. Transformation of an aluminosilicate gel into pre-kaolinite and prezeolite structure; effect of the solution media. Clay Miner., № 2, 1984, p. 237—242.
31. Djurova E., Stefanova I., Gradev G. Geological, mineralogical and ion exchange characteristics of zeolite rocks from Bulgaria I. Radioanal. and Nucl. Chem. Art., 1989. 130, № 2, p. 425—432.
32. Gall Q., Hyde R. Alcaline in lake and lakemargin sediments of the Carboniferous Rosky Brook Formation, Western Newfoundland, Canada. Sedimentology, 1989. 36, № 5, p. 875—887.
33. Goto J., Sand H. Crystallization of ZSM-5 from natural Japanese mordenite and clinoptilolite. Occurrence, Prop. and util. Natural Zeolites. 2 Int. Conf. Budapest, 1985; Budapest, 1988, p. 161—169.
34. Hawkins D. A first-order Markov-chain model of zeolite crystallization. «Clay and clay miner.», 1989, 37, № 5, p. 433—438.
35. Hay R. L. Zeolites in sedimentary rocks. Geol. Soc. Amer. Spec. Paper, № 85, 1966, p. p. 130.
36. Hay R. Features of geology of zeolites connected of minerals with them. 7 th Inter. Zeolite Conf., Tokyo, Amsterdam e. a., 1986, p. 35—40.
37. Yoshida A., Inoue K. Formation of faujasite-type zeolite from ground Schirasu volcanic glass. «Zeolites», 1986, 6, № 6, p. 467—473.

38. Jucel H., Culfaz A. Characterization of clinoptilolites of Western Anatolia. 2-nd Int. Conf. Budapest, 1985; Budapest, 1988, p. 99—108.
39. Lenzi G., Cassano G. The zeolitized tuffs of mount Vulture (Basilicata, Italy): mineralogical and physicochemical study for use as decontaminants for radioactive solutions. 2-nd Int. Conf., Budapest, 1985; Budapest, 1988, p. 803—819.
40. Li B. Applied investigation of clinoptilolite and mordenite in China. 2-nd World Congr. Non-metal. Miner., Beijing, 1989, vol. 3; Beijing, 1989, p. 103—106.
41. Oginara S., Hjima A. Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes off northern Japan. *Eur. J. Miner.*, 1990, 2, № 6, p. 819—826.
42. Passaglia E., Vezzali G., Carnevali R. Diagenetic chabazites and phillipsites in Italy: crystal chemistry and genesis. *Eur. J. Miner.*, 1990, 2, № 6, p. 827—839.
43. Remy R., Ferrel R. Distribution and origin of analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, southcentral Uinta basin, Utah. *Clays and Clay Miner.*, 1989, 37, № 5, p. 419—432.
44. Riviere M. En avant et en arriere du blic d'Albaran, les parageneses diagenetiques a Zeolites des depots volcanogeniques marins temoignent d'un episode de confinement burdigalien. *Acad. sci., Ser. 2*, 1989, № 14, p. 1407—1412.
45. Roehler H. Zonal distribution of montmorillonite and zeolites in the Lanay Shale member of the Green River formation in the Washakie Basin Wyoming. *Geol. Surv. Profess. Paper.*, 1972, № 800-B, p. 121—124.
46. Samajova E. Zeolites in tuffaceous rocks of the West Carpathians (Slovakia). 2-nd Int. Conf., Budapest, 1985; Budapest, 1988, p. 49—57.
47. Schmitz W., Kornatowski J., Figner G. Growth of NaX zeolites in the presence of trietha-nobamine (TEA). *Crist. Res. and Technol.*, 1988, 23, № 1, p. 25—28.
48. Senderov E. E. Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature. 2-nd Int. Conf., Budapest, 1985; Budapest, 1988, p. 111—147.
49. Tsohis-Katagas P., Katagas S. Zeolitic diagenesis of oligocene pyroclastical rocks in Trakia, Greece. *Miner. Mag.*, 1990, № 1, p. 95—103.
50. Utada M. Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the neogene pyroclastic rocks in Japan. *Scient. Pap. Col. gen. educat. Univ. Tokyo*, 1970, v. 20, p. 191—262.
51. Watanabe J., Utada M., Lijima A. Geology of the Halva zeolite deposit, Yamagata, Northeast Honshu. *New Dev. Zeolite Sci. and Technol. Proc.*, 7th Int. Zeolite Conf., Tokyo, 1986; Tokyo, Amsterdam e. a., 1986, p. 51—58.