

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ВТОРИЧНЫЕ МИНЕРАЛЫ И ИХ РОЛЬ В ЛИТОГЕНЕЗЕ (СИЛИКАТЫ, АЛЮМОСИЛИКАТЫ, ГИДРОКСИДЫ)

Введение

Объект исследования настоящей работы – вторичные минералы зоны литогенеза: их генезис, особенности распределения в породах, характер взаимоотношений с первичными матрицами, состав, свойства, зависимость параметров минералообразования от фациальных и тектонических обстановок, практическое значение. Диапазон температур вторичного минералообразования ограничивается 0–350°C, давления – от атмосферного до 6 Кбар. Основное внимание в работе уделено силикатам и алюмосиликатам.

Если проводить параллели со значением, придаваемым в минералогии и петрографии первичным минералам, по которым строятся классификации как магматических, так и осадочных пород, то вторичным минералам, как правило, отводится второстепенная роль. И это несмотря на то, что присутствие вторичных минералов в породах может резко менять состав и свойства последних, увеличивать или уменьшать их пористость и проницаемость, изменять химические характеристики и даже полностью преобразовать первичную породу. Такой подход, например, широко распространен в зонах активной фумарольной и гидротермальной деятельности, когда первичные магматические породы полностью замещаются каолинитом или смектитом и, по сути, становятся глинами, но сохраняют облик (цвет) и структуру (кажущееся присутствие вкрапленников, микролитов, стекловатого матрикса и т.п.) исходных основных или кислых пород. Сходные преобразования наблюдаются в случаях формирования вторичных силицитов или кварцитов. В середине XX столетия изучением вторичных кварцитов детально занимался Н.И.Наковник [1968], но его внимание к этим породам было обусловлено концентрацией в них рудной, главным образом, сульфидной минерализации. Поэтому

физико-химические параметры процесса окварцевания, которые исследовал Н.И.Наковник, были достаточно высокими (особенно температура) и превышали значения, обычно находящиеся в зоне интересов литологов.

В то же время среди литологических процессов вторичные преобразования играют весьма заметную роль. Достаточно отметить, что в процессе постседиментационного литогенеза, т.е. после седиментации осадков и на всех стадиях превращения их в породу, происходят изменения первичных компонентов осадка и частичное или полное замещение их новообразованными вторичными минералами. На основании состава и свойств вторичных минералов определяются температурные и барические параметры, делаются выводы о составах минералообразующих растворов, строятся представления о зональности, проводится стадийный анализ. Вторичные преобразования первичных магматических пород могут быть настолько интенсивны, что последние полностью утрачивают первичные свойства и становятся объектом изучения литологов (бентониты, цеолиты, эпидозиты и т.п.).

В самой верхней части осадочной оболочки земной коры, в зонах седиментогенеза и раннего диагенеза аутигенные минералы в основной своей массе можно считать первичными, так как большая их часть образуется непосредственным осаждением из поровых и коллоидных растворов. Разнообразные химические, биохимические, климатические факторы, определяющие характер минералообразования в этих зонах, детально и глубоко исследованы Н.М.Страховым и его последователями [Страхов, 1953; 1960 и др.]. Развивая эти положения и анализируя процессы минералообразования на стадии раннего диагенеза, О.В.Япаскерт [1999] пишет: “...новообразования

могут осуществляться следующими пятью различными способами: трансформацией минералов — обломочных, седиментационных или раннедиагенетических; растворением их; хемогенной садкой вещества из поровых вод; образованием коллоидов оксидов и гидроксидов Si, Al, Fe, Mn и других; а также синтезом новых минералов из осадившихся разнородных коллоидных фаз.

Следует заметить, что на стадии диагенеза, особенно на ее начальных этапах, последние два процесса количественно преобладают над остальными" (стр. 16, 17). В связи с этим нами рассматривается собственно вторичная минерализация горных пород и минералов в тех литологических зонах (на глубинах), где климатические факторы, их агенты и факторы коллоидной и прочей садки вещества уже не играют главенствующих ролей. В этих условиях основное влияние на аутигенное минералообразование оказывают физико-химические параметры, связанные с изменяющимся положением осадочных пород при их региональном погружении (поздний диагенез, катагенез) или при существовании в зонах нестабильных в тектоническом отношении регионов (гидротермальные, контактово-метасоматические, динамотермальные и т.п. процессы). При этих изменениях основное значение приобретают температура, давление, химические характеристики растворов и другие минералообразующие факторы, связанные с нормальными или аномальными геотермическими градиентами. Особая роль принадлежит степени открытости или закрытости систем вторичного минералообразования, т.е. характеру пористости и проницаемости горной породы и возможности свободной циркуляции в ней водных (часто минерализованных) растворов. Все эти факторы напрямую связаны между собой и в большинстве случаев являются прямыми следствиями тех геологических обстановок и тектонических структур на континентах и в океане, в пределах которых локализованы изменяющиеся осадочные породы. Знание типоморфных признаков вторичных минералов может служить дополнительным критерием для распознавания этих структур и воссоздания первичных обстановок поро- и минералообразования.

Возникновению вторичных минералов благоприятствуют неравновесные обстановки сред минералообразования. Следовательно, наиболее предпочтительными объектами для исследования закономерностей распределения вторичных минералов, их свойств, состава и кристаллохимических особенностей являются геологические ситуации с контрастными условиями. Под этими условиями

подразумевается контрастность в твердой фазе (в пористости, проницаемости, составе материнских пород), жидкой фазе (изменение физико-химических параметров растворов, характера их циркуляции, реакционной способности и др.); особое внимание уделяется реакциям на граничных зонах жидкая—твердая фаза. Поэтому объектами исследования были самые различные геологические обстановки: медленно погружающиеся платформенные зоны, активные краевые зоны сочленения континента и океана, зоны древних континентальных окраин, рифтовые структуры на континентах и океанах. Такой разброс объектов может создать видимость рыхлости или "лоскутности" предлагаемого исследования. Однако автору представляется, что это не так. Выбирались те наиболее характерные обстановки минералообразования, которые могли максимально раскрыть свойства вторичных минералов или условия их возникновения с тем, чтобы иметь возможность расшифровать их в более сложных условиях и, часто, в более древних породах, претерпевших за долгий период жизни неоднократные изменения под воздействием разнообразных факторов. Кроме того, выбирались области вторичного минералообразования, которые мало освещены в литературе, на хорошо известные и исследованные процессы только даются литературные ссылки.

Изучению различных аспектов перечисленных процессов посвящено большое количество статей и монографий. Если какие-то из фундаментальных или частных работ не будут в дальнейшем упомянуты, то это не значит, что автор с ними не знаком. Ссылки даются только на те исследования, которые непосредственно касаются вторичных минералов осадочных и вулканогенно-осадочных толщ. Мы дополняем эти исследования собственным фактическим материалом и пытаемся проанализировать и сравнить закономерности формирования вторичных минералов в различных геолого-структурных и фациальных обстановках, оттенить черты их сходства и различия, дать прогнозные оценки и уточнить практическую значимость.

Терминология. Прежде чем перейти к изложению конкретного материала, обратим внимание на терминологический аспект. В последние годы наиболее подробное описание катагенетических процессов дано в работах О.В.Япаскурта [1992, 1995, 1999 и др.]. Для того чтобы избежать терминологических недоразумений при описании изменений пород, О.В.Япаскурт [1999] предлагает называть "преобразованиями" ассоциации вторичных минералов, образовавшихся в процессе

направленного прогрессивного катагенеза, а "вторичными изменениями" – ассоциации, образованные в результате более поздних, наложенных на катагенетические преобразования, процессов. В том смысле, которое в него вкладывает О.В. Япаскурт, такое разделение оправдано, однако по сути, "преобразования" и "изменения" являются синонимами, только в первом случае вторичные минералы развиваются по первичной матрице, образовавшейся благодаря процессам седиментогенеза (и, возможно, диагенеза), а во втором – и седиментогенеза (и диагенеза), и катагенеза. Темой нашего исследования являются именно вторичные минералы, поэтому при дальнейшем их описании, мы не будем придерживаться подобного разделения, а постараемся в каждом конкретном случае уточнять и первичный, и вторичный минеральный состав исследуемой породы.

Некоторые употребляемые в работе термины трактуются различными авторами по-разному. Поэтому мы, не вдаваясь в дискуссию, ниже обозначим тот смысл, который подразумевался нами при применении термина. Мы, в большинстве случаев, старались пользоваться терминами, имеющими определенные трактовки в геологических словарях и справочниках.

Вторичные минералы – минеральные новообразования, возникшие в горной породе после ее формирования, в результате позднейших процессов, путем замещения первичных минералов или отложившиеся непосредственно из растворов в трещинах и пустотах пород [Геологический ..., 1973а].

Под **гальмиролизом** понимают всю совокупность различных химических процессов, совершающихся под влиянием морских факторов и приводящих к изменению состава минеральных тел, находящихся в море, как во взвешенном состоянии, так и на его дне [Пустовалов, 1940].

Гидротермальная система рассматривается как результат внедрения в водоносные комплексы эндогенного теплоносителя или другого источника питания. **Гидротермальный процесс** является отражением регионально проявляющихся вдоль вулканических поясов и сопряженных структур процессов генерации и продвижения мантийных магм [Трухин, 2002].

Литогенез – все процессы непосредственно связанные с образованием (стадия седиментации) и последующим превращением осадков в породы (стадия диагенеза), ее изменениями до превращения в метаморфические [Геологический ..., 1973а].

Стадия катагенеза – это этап сложнейших взаимодействий вод, осадочных и вулканоогенно-оса-

дочных пород, рассеянного органического вещества и разнообразных газов в обстановке меняющихся физико-химических параметров (Р, Т), значения которых колеблются от 25 до 300°C и от 0,1 до 300 МПа соответственно. **Типы катагенеза**, по В.Н. Холодову: инфильтрационный, гравитационно-рассольный, элизионный, смешанный.

Стадиальный анализ. Суть метода сводится к установлению последовательности (стадийности) изменений в породе ее седиментогенных компонентов (обломочных, биогенных, вулканоогенных или хемогенных) и последовательности формирования парагенезов аутигенных минералов, вторичных структур и текстур по наблюдениям во множестве шлифов с привязкой к детально описанным геологическим разрезам (О.В. Япаскурт).

Принятые сокращения: Аб – альбит, Ав – авгит, Ад – адуляр, Ан – анальцит, Ап – апатит, Гб – гидробитит, Гл – гейландит, Гсл – гидрослюда, Гм – минерал группы глин, Дм – десмин, Ка – кальцит, Кв – кварц, Лк – лейкоксен, Лом – ломонит, Мон – смектиты, Ол – оливин, Олк – олигоклаз, ОМ – основная масса породы, Оп – опал, Пл – плагиоклаз (лабрадор, битовнит), Пт – пирит, Пр – пренит, Пти – птилолит, Сф – сфен, Хл – хлорит, Хон – халцедон, Ша – шабазит, Эп – эпидот.

Структура и объем работы. Работа состоит из четырех частей, разбитых на 9 глав. Первая часть посвящена вторичному минералообразованию, происходящему в материнских породах в условиях их медленного погружения при нормальном геотермическом градиенте. Эти условия детально изучены многими исследователями, поэтому первая глава первой части целиком состоит из литературного обзора, без которого никак нельзя обойтись, т.к. наработки, сделанные большим числом ученых в этом плане велики и чрезвычайно содержательны и в дальнейших главах на них идут постоянные ссылки. Другие главы первой части содержат оригинальный авторский материал и посвящены менее исследованным аспектам проблемы. Это вопросы о роли фактора времени в формировании вторичных минералов, о начальных стадиях зарождения последних, о способах и возможностях формирования целитовых глин.

Вторая часть содержит материалы по вторичному минералообразованию в породах тектонически активных областей с аномальными тепловыми и/или барическими условиями. Она состоит из двух глав, раскрывающих условия вторичного гидротермального и стрессового минералообразования. Так же, как и в первой части, приводится обширный литературный обзор темы.

Третья часть посвящена выработке критериев различия и сходства вторичных минеральных парагенезисов, сформировавшихся в разных геолого-тектонических условиях. По сути, это резюме из материалов, изложенных в первой и второй частях.

В четвертой части показано значение вторичных минералов как полезных ископаемых. Особое внимание уделено цеолитам, дана их генетическая классификация и обсуждаются условия, необходимые для формирования цеолитовых месторождений, их геологическое строение и экономическая перспектива.

Настоящая работа актуальна, т.к. является первым научным обобщением, посвященным вторичной минерализации, образовавшейся в результате разных геолого-тектонических обстановках и в разных геологических процессах. Представлен обширный фактический материал, проведен сравнительный анализ и установлены критерии сходства и различия вторичных минералов в зависимости от условий и механизмов их образования. Актуальность работы состоит в том, что предложенные критерии дают возможность реконструировать обстановки минералообразования в течение геологической истории конкретного региона, а также прогнозировать типы полезных ископаемых, связанных с определенными геологическими процессами.

Основной целью и задачей данного исследования является изучение вторичного минералообразования и выработка критериев сходства и различия вторичных минеральных парагенезисов, характерных для разных геолого-тектонических условий. Разработка такого рода придает вторичным новообразованиям значение минералов-индикаторов геологических процессов, что дает возможность расшифровки истории и этапов существования древних толщ и дислоцированных пород. Кроме того, целью исследования является определение роли вторичных минералов как полезных ископаемых.

Объекты и методы исследования. В основу работы положены результаты исследований автора (1966–2004 годы) по изучению минералообразования, генетической минералогии и литологии в областях современных гидротермальных систем Камчатки, Курильских островов, Исландии, неоген-четвертичных осадочных разрезов Тихого и Атлантического океана, неогеновых отложений рифтовой зоны Северного Вьетнама, юрско-меловых отложений Южной Монголии, карбоновых угольных разрезов Урала.

В работе использовался комплекс геологических, геохимических и, главное, петрографо-мине-

ралогических методов. Особое внимание уделялось тонким методам исследования – работе на растровом электронном микроскопе, микрозонде и рентгено-структурному анализу, дающим наибольшую информацию о деталях внутреннего строения минералов и о характере взаимоотношений в паре: минерал-хозяин – минерал-гость. В ряде случаев наряду с минеральной фазой исследовалось сопутствующее органическое вещество. При этом применялись методы, необходимые для исследования органики – пиролитический и люминисцентно-битуминологический анализы, хлороформенные вытяжки, хроматография и др.

Следует отметить, что автор отдает себе отчет в том, что некоторые используемые в работе методы исследования устарели. В настоящее время существуют значительно более простые, более чувствительные и информативные методы работы с веществом. Они применялись для анализа материалов, собранных на последних этапах работы. Образцы, часто уникальные и неповторимые, собранные 30–40 лет назад, обрабатывались в соответствии с теми возможностями, которые существовали в то время. Эти данные, в большинстве случаев весьма трудоемкие и уникальные, вполне достоверны. Результаты их интерпретации в большинстве случаев однозначны и вряд ли оспоримы. По этой причине фактический материал, полученный в давний период, помещен в настоящем тексте.

Итак, в результате проделанной работы впервые на основе сравнительного анализа обширного фактического материала предложены критерии сходства и различия вторичных минеральных парагенезисов, образовавшихся в различных контрастных геолого-тектонических обстановках – как в стабильных, с нормальным тепловым потоком, так и в активных, с аномальными тепловыми и (или) барическими условиями. Установленные критерии важны для расшифровки процессов, происходящих в древних осадочных и вулканогенно-осадочных образованиях с неясной историей. Они дают возможность не только реконструировать обстановки минералообразования в течение геологической истории конкретного региона, но и прогнозировать типы полезных ископаемых.

Установлено, что набор и характер распределения (зональность) вторичных минералов в толще материнских пород зависит не только от параметров процесса вторичного минералообразования, состава циркулирующих растворов и вмещающей твердой фазы, но и от направления движения теплоносителя и стрессовых нагрузок.

Показано, что благодаря особенностям строения внутренних структур большинство вторичных минералов способно находиться в метастабильных состояниях, обретая стабильность только тогда, когда стабилизируются внешние условия. Выявлена стадийность вторичного минералообразования.

Определено особое место среди вторичных минералов цеолитов. Установлены геологические факторы, ответственные за процессы цеолитизации. Исследовано строение цеолитовых месторождений разного генезиса и проведена их практическая оценка. Дана генетическая классификация цеолитов и разработаны критерии поиска цеолитового сырья.

Открыта и детально исследована цеолитоносная провинция на территории Монголии. В ее пределах описано и закартировано более 20 разномасштабных цеолитоносных площадей. Детально изучен вещественный состав и генезис открытых месторождений и цеолитопроявлений.

Показана роль вторичных минералов в формировании бентонитовых, каолиновых, цеолитовых глин. Определен механизм развития процесса глинообразования от начальных до конечных стадий. Уточнены состав и физико-химические свойства исходных пород и растворов, необходимых для формирования глинистых толщ.

Часть I

Закономерности распространения вторичных минералов в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в стабильных тектонических обстановках и при нормальном тепловом потоке

Глава 1

Образование вторичных минералов в процессах диагенетического и катагенетического изменения пород (современное состояние проблемы, литературный обзор)

Изучение вторичных минералов и исследование проблем их генезиса стало возможным лишь после разработки в 40-х годах XX в. двух направлений: теории метасоматоза (Д.С. Коржинский) и положения об эпигенезе, т.е. пути превращения осадка в метаморфическую породу (Л.В. Пустовалов).

В 1952 на Первом всесоюзном совещании по осадочным породам Л.В. Пустовалов обозначил проблему геологического значения вторичных изменений осадочных горных пород. Им была показана необходимость углубленного изучения вторичных изменений осадочных толщ, существа этих изменений, их причин, следствий и практической значимости. В 1956 г. под редакцией Л.В. Пустовалова вышел сборник трудов Геологического института, полностью посвященный данной проблеме [О вторичных..., 1956]. Это были первые шаги, заложившие основу целого направления фундаментальных исследований многих литологов. К настоящему времени опубликованы детальные монографические научные труды, посвященные литогенезу осадочного чехла земной коры [Коссовская, 1962; Логвиненко, 1968; Эпигенез и его..., 1971; Холодов, 1983; Low temperature..., 1987; Махнач, 1989; Лукьянова, 1995; Япаскурт, 1992, 1995, 1998, 1999 и многие другие], в которых можно найти многочисленные конкретные библиографические ссылки. Мы же остановимся только на тех работах, которые имеют непосредственное отношение к генезису и закономерностям распределения в измененных породах вторичных, главным образом алюмосиликатных, минералов.

Вторичная минеральная зональность, сформированная в породах благодаря процессам диагенеза и катагенеза

Пионерскими работами, в которых делался акцент на специфику вторичной минерализации осадочных толщ, явились работы А.Г. Коссовской (и А.Г. Коссовской с соавторами). В этих работах впервые был продемонстрирован комплексный подход к вопросу о вторичных преобразованиях осадочных пород, происходивших под влиянием постепенно растущих давления и геотермического градиента и в связи с этим постепенного изменения параметров минералообразования. При исследованиях А.Г. Коссовской во главу угла ставились следующие положения, применяемые к объекту исследования:

- характеристика общей геологической ситуации;
- установление текстурно-структурных и фациальных особенностей, первичного минералогического-петрографического состава и состава цемента исходных осадочных пород;
- определение закономерностей и этапов разрушения (растворения, трансформации, перекристаллизации и т.п.) первичных компонентов осадочной породы и формирования новых минеральных фаз;
- выявление индикаторных вторичных минералов и их структурных взаимоотношений, выяснение вторичных минеральных парагенезисов и ассоциаций, характерных для различных физико-химических и термодинамических режимов;
- корреляция степени преобразования минерального и органического веществ, содержащихся в осадочной породе;

– выделение и построение зон и фаций регионального преобразования;

– установление кристаллохимических особенностей новообразованных минералов и механизма их образования.

С учетом этих положений, в результате многолетних, многоступенчатых работ и анализа литературного материала А.Г.Коссовской и В.Д.Шутовым была составлена схема зон и фаций регионального эпигенеза-метегенеза в различных геологических обстановках континентов и океанов (табл. 1.1). Были намечены основные направления преобразований осадочных пород различного исходного минералого-петрографического состава, сформировавшихся в разных геологических обстановках [Коссовская, 1993]. Было показано, что под воздействием постепенно повышающихся температур и давлений *кварцевые песчаники и каолиновые глины* преобразуются в кварц-каолинит-диккитовые → кварц-пиррофиллитовые породы; первич-

ные компоненты *поликомпонентных песчаников и глин* замещаются ассоциациями: Al-сметиты + гидрослюда 1Md + смешанослойные иллит-сметиты → слюды 1M(2M₁) + хлорит 1b (β=90°) → слюды 2M₁ + хлорит 11b (β=97°) + стильпномелан; реликты пироксенов, амфиболов, биотита и плагиоклазов *средних аркозов, фельзитовых граувакк, смектит-гидрослюдисто-хлоритовых глин* замещаются ассоциациями: Al-Fe-сметиты + бертерин + разбухающие хлориты → ломонит + корренсит + хлориты 1b (β=90°) → хлорит 11b (β=97°) + пренит + пумпеллиит; компоненты *вулканогенных базитовых граувакк, смектит-хлоритовые и хлоритовые глины* переходят в ассоциации Fe-Al-сметиты + Ca-Na-цеолиты → ломонит + корренсит + хлориты 1b (β=90°) → хлориты 11b (β=97°) + пренит + пумпеллиит; *малакласты и смектитовые глины* превращаются в ассоциации: палагонит + Fe-Al-сметиты + нонтронит + филлипсит → Fe-Al-сметиты + клиноптилолит →

Таблица 1.1

Зоны и фации регионального эпигенеза-метегенеза в различных геологических обстановках континента и океана (по А.Г.Коссовской, 1993)

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ	КОНТИНЕНТЫ ← ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА → ОКЕАНЫ					
	Платформы	Метасинклинали	Орогенные пояса эвгеосинклинали	Островные дуги	Осадочный слой	Базальтовый субстрат
	Кварцевые песчаники, каолиновые глины	Литокластиты, гидрослюдистые глины, Na-аркозы	Средние аркты, фельзитовые грау- вакки, смектит- гидрослюдисто- хлоритовые глины	Вулканогенные бази- товые граувакки, смектит-хлоритовые и хлоритовые глины	Гналовласты, смектитовые глины	Пиллау-лавы потоки (дайки-силлы)
Фации и субфации эпигенеза-метегенеза						
ДИАГЕНЕЗ	Диагенез	Кварц- каолиновая гидрослюдистая	Поликомпонентное глинистое вещество Al-сметиты Гидрослюда 1Md, смешанослойные иллит-сметиты	Реликты пироксенов и амфиболов Преобразование биотита в Ca-Na-плагиоклазов Al-Fe-сметиты Бертерин Разбухающие хлориты	Палагонитовая Сметитовая Fe-Al-сметиты, нонтрониты, филлипсит	Fe-сметиты, Mg-Fe-сапониты, филлипсит
	Начальный эпигенез			Fe-Al-сметиты, Ca-Na-цеолиты	Fe-Al-сметит, клиноптилолит	Mg-Fe-сапониты, селадонит K-полевые шпаты
ЭПИГЕНЕЗ	Поздний эпигенез	Кварц-каолинит-диккитовая	Гидрослюдисто-хлоритовая Слюда 1M(2M ₁) Хлорит 1b (β=90°)	Ломонитовая с корренситом и хлоритами 1b (β=90°)		Корренситовая (анальцит)
	Метегенез	Кварц-пиррофиллитовая	Мусковит-хлоритовая Слюда 2M ₁ Хлорит 11b (β=97°) Стильпномелан	Хлоритовая с пренитом (пумпеллиитом), хлорит 11b (β=97°)		Хлоритовая
Названия температурно-метаморфизмических зон		Биотит, старролит		Эпидот-актинолит		

домонит + корренсит + хлориты Ib ($\beta=90^\circ$) $\rightarrow$ хлориты IIb ($\beta=97^\circ$) + пренит + пумпеллиит; компоненты *пшолу-лав* замещаются ассоциациями: Fe-сметиты + Mg-Fe-сапониты + филлипсит $\rightarrow$ Mg-Fe-сапонит + селадонит + калиевые полевые шпаты $\rightarrow$ корренсит $\pm$ анальцит $\rightarrow$ хлориты (см. табл. 11). Эти данные с очевидностью свидетельствуют о том, что в осадочной оболочке земной коры первичные алюмосиликатные осадочные породы, прошедшие диагенетические и/или катагенетические преобразования, изменяют свой минералогический-петрографический состав. Основными вторичными минералами, формирующимися при литогенезе на этих стадиях, являются филлосиликаты (в основном, каолинит, сметиты, гидрослюда, хлориты, слюды) и цеолиты. Силикаты и алюмосиликаты (эпидот, актинолит, пумпеллиит, ставролит и др.) с более "плотными" кристаллическими структурами появляются в измененных осадочных породах на более глубоких стадиях изменения в зонах предметаморфизма и низкотемпературного метаморфизма.

А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым [Коссовская, 1993] показано также, что распределение вторичных минеральных ассоциаций в осадочных породах зависит и от величины геотермического градиента региона (рис. 1.1).

По их данным, *при нормальном геотермическом градиенте* (20 град/км) заметные изменения пород начинаются с глубин 100–200 м, и вторичные минеральные ассоциации от поверхностных зон до глубин 3–8 км сменяются в следующем порядке. Зоны: неизмененных пород (поздний диагенез и начальный эпигенез) → гидрослюдасто-хлоритизированная и ломонтитизированная (поздний эпигенез) → серицит – хлоритовая с пренитом и пумпеллиитом (или без них) (ранний метагенез) → мусковит-эпидот-стильпномелановая (поздний метагенез). При *повышенном геотермическом градиенте* (20–35 град/км) породы начинают изменяться непосредственно от поверхности. Зоны: неизмененное вулканическое стекло и монтмориллонит (поздний диагенез) → гейландит (Na-Са-клиноптилолит) ± морденит ± анальцит + монтмориллонит + смешанослойные монтмориллонит-хлорит (поздний диагенез, начальный эпигенез) → ломонтит + корренсит ± хлорит (поздний эпигенез, ранний метагенез) → пренит + пумпеллиит (ранний метагенез) → эпидот + хлорит (поздний метагенез). При *пониженном геотермическом градиенте* (< 10 град/км) заметные преобразования начинаются на глубинах более 4 км. Ниже этой глубины лавсонит + альбитовая зона переходит в лавсонит + глаукофановую.

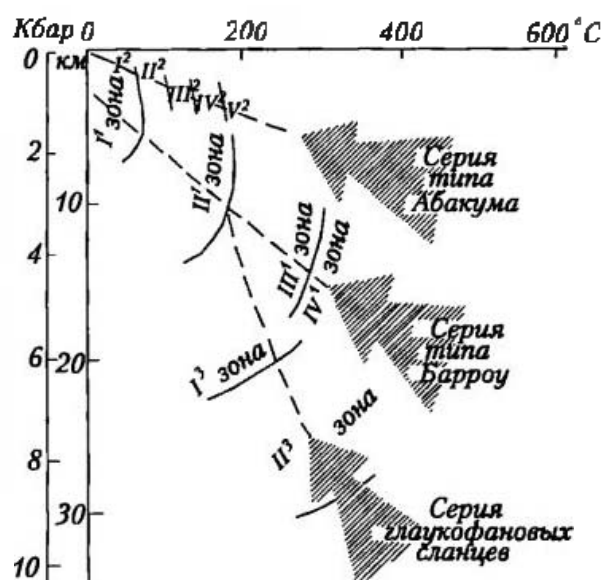


Рис. 1.1. Геотектонические типы регионального эпигенеза и их сопряжение с соответствующими фациями метаморфизма [Коссовская, 1993]

$I-IV$ — первый тип регионального эпигенеза с нормальным геотермическим градиентом (10–20 град/км): I — зона, соответствующая фациям обломочного вещества унаследованного состава, II — зона, соответствующая гидрослюдисто-хлоритовой и ломонитовой фациям глубинного эпигенеза, III — зона, соответствующая серицит-хлоритовой и пренит-пумпеллиитовой фациям раннего метабенеза, IV — зона, соответствующая мусковит-эпидот-стильпидомелановой фации позднего метабенеза; $I-V^2$ — второй тип регионального эпигенеза с повышенным геотермическим градиентом (20–35 град/км): I — зона неизмененного вулканического стекла и монтмориллонита, II — зона гейландита ($Na > Ca$ -клиноптилолита), иногда с морденитом и анальцимом, а также монтмориллонитом и смешанослойными образованиями монтмориллонит-хлоритового состава, III — зона ломонита с корренситом и подвижными хлоритами, IV — зона пренит-пумпеллиитовая, в которой постепенно исчезает подвижный хлорит, V^2 — зона эпидота и хлорита; $I-IP$ — третий тип регионального эпигенеза с пониженным геотермическим градиентом (<10 град/км): I — зона лавсонит-альбитовая, IP — зона лавсонит-глагофановая

выше 4 км в данном случае наблюдается слабое развитие ассоциации хлорит + ломонтит + гидрослюда.

Полученные А.Г.Коссовской и В.Д.Шутовым выводы подтверждены и дополнены многочисленными конкретными результатами работ, проведенных в разное время разными авторами во многих частях мира. Для примера приведем детальнейшую схему зональности постдиагенетических преобразований мелко-среднезернистых песчаников из разных фациальных типов отложений верхоянского комплекса, составленную О.В.Япаскуртом [1992] (рис. 1.2).

Роль минералов SiO_2 в формировании зональности при диа-, катагенетическом изменении пород. В минералогическом аспекте, помимо поведения алюмосиликатов, аналогичного данным А.Г.Коссовской и В.Д.Шутова, на схеме, разработанной О.В.Япаскуртом (см. рис. 1.2), рассмотрено преобразование аморфного кремнезема и обломочного кварца.

Всплеск внимания к процессам преобразования аморфного (как неорганического, так и органического) кремнезема был отмечен в 60–70-х годах XX в. в связи с начинавшимися в это время детальными исследованиями на современных гидротермальных полях и в осадочном покрове дна океана. Процессы упорядочения структуры исходного $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и зависимость ее от температуры, давления и pH были изучены А.Кемпбеллом и В.Файфом, В.Файфом и Д.Маккеем, В.Ернстом и С.Калвертом, С.Мизутани. В русскоязычной литературе достаточно обширная библиография по этой теме и ее обсуждение приведены в работе В.И.Муравьева [1983].

В начале 70-х переходные разности опалов с разной степенью структурного порядка были названы [Jones, Segnit, 1971]: А – структурно-неупорядоченный водный кремнезем, СТ – полукристаллический агрегат низкотемпературного кристобалита и тридимита, С – хорошо упорядоченный α -кристобалит. Обработывая материалы рейса 16 "Гломар Челленджер", Г.Хит [Heath, 1973, Heath, Dymond, 1977] пришел к уверенному выводу о том, что в осадках, вскрытых скважинами этого рейса, формирование кремней (SiO_2 – кварц >50% >опал СТ) и порцелланитов (SiO_2 – опал СТ >50% >кварц) обусловлено диагенетической ремобилизацией биогенного опала. Этот процесс идет при растворении скелетов кремнистых организмов, миграции растворенного кремния на расстояния не более 1 м и образовании из него кварца, халцедона и кристобалита, слагающих кремнистые прослои и нодули в глинистых (иногда с цеолитами), глинисто-карбонатных и карбонатных осадках.

Структурные переходы кремнистых оозов (опал А) в порцелланит и далее в халцедон или криптокристаллический кварц при погружении осадков океана и их диагенезе были изучены И.Лансло и особенно М.Кастнер. В работе [Kastner et al., 1977] в частности показано, что в биогенных осадках, обогащенных глинистым материалом, структурная трансформация минералов группы кремнезема замедлена. Изменение различных форм биогенного опала-А во времени показал В.И.Муравьев (рис. 1.3).

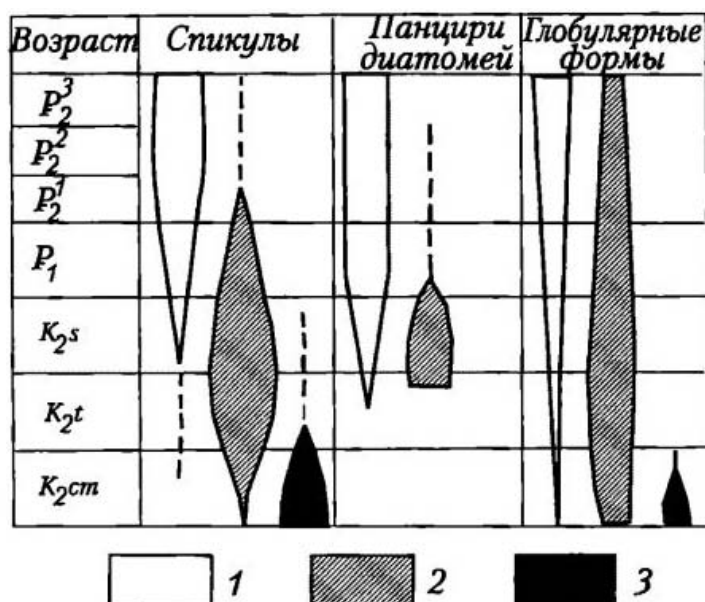


Рис. 1.3. Изменение различных форм опала-А во времени [Муравьев, 1983]
1 – опал А; 2 – опал-СТ; 3 – халцедон (кварц)

Что касается кремнезема неорганического генезиса, то О.В.Япаскурт, на собственном материале и ссылаясь на работы И.М.Симановича и В.И.Муравьева, показывает, что на начальных стадиях раннего диагенеза возможна кристаллизация аутигенного аморфного $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, происходящая благодаря постепенному нарастанию упорядоченности в распределении кремния и кислорода и уменьшению количества воды. В дальнейшем в порах, через промежуточные фазы опал-СТ, кристобалит и халцедон, может кристаллизоваться криптозернистый и криптокристаллический кварц. Кроме того, в случаях перенасыщенности поровых растворов кремнеземом и наличия зародышей (кластогенных кварцевых частиц) на стадиях позднего диагенеза и раннего катагенеза могут формироваться аутигенные каймы регенерации вокруг зерен обломочного кварца. Чаше же регенерационные каймы на краях обломочных зерен образуются на стадии глубокого катагенеза, когда устойчивость кварца понижается и его краевые части начинают растворяться под действием повышенных температуры и давления. Давление влияет также на цементирующий обломки кварца глинистый материал, разрушает и выдвигает последний, уплотняя и объединяя тем самым кварцевые зерна (см. рис. 1.2).

Сопоставление степени преобразования органического и минерального веществ при диа-, катагенетических изменениях. Установленные закономерности распределения вторичных мине-

ралоя в толщах осадочных пород, в разной степени подверженных региональным преобразованиям, подтверждаются характером и интенсивностью изменения заключенного в этих породах гумусового органического вещества (так называемая "углемарочная" шкала). Многими исследователями показано, что к *стадии позднего диagenеза* гумусовое органическое вещество становится торфом. Процессы аутигенного минералообразования протекают здесь в условиях от нейтральных ($pH = 7,5$) до кислых ($pH = 3-4$) при высоком содержании гуминовых, низкомолекулярных и других кислот. Основными вторичными образованиями здесь являются слабо уплотненные гели $SiO_2 \cdot nH_2O$, $FeO \cdot nH_2O$, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, а также халцедон, сульфиды, фосфаты, слабо уплотненные глины (в основном каолиновые) и карбонаты. *Стадия раннего катагенеза* характеризуется развитием бурых углей (мягких, матовых, блестящих), в углях исчезают гуминовые кислоты, происходит образование витринита. Характерные аутигенные минералы: каолинит, смектиты, гидрослюда 1Md и 1M, смешанослойные минералы, хлорит и др. (табл. 1.2).

Стадия среднего катагенеза – развитие длиннопламенных и газовых углей. На уровне формирования газовых углей намечается и главная фаза нефтеобразования [Вассоевич, 1955]. Набор аутигенных минералов примерно тот же, что и на предыдущей стадии, изменяются их количественные соотношения, увеличивается количество смешанослойных минералов, гидрослюда (1M) и хлорита. Наблюдается массовая трансформация смектита в гидрослюда. *Стадия позднего катагенеза* – угли жирные, коксовые, отщепно-сжигающиеся. Массовое развитие гидрослюда 1M, появление модификации 2M₁, очень мало каолинита, реликты монтмориллонита, ломонтит.

Представленная схема в принципе совершенно верна, однако, как замечает О. В. Япаскурт [1992, 1999], законы, по которым идет преобразование органического и неорганического вещества различны. Одним из главных факторов углефикации является температура, а неорганическое вещество столь же активно реагирует и на состав раствора, на их гидродинамику и на давление в зоне минералообразования. В пределах единых толщ эти и другие факторы, в частности тектонические, приводят, по О. В. Япаскурту, к нелинейным зависимостям между степенью преобразования неорганического и органического веществ.

Кроме того, при крупномасштабных исследованиях в пределах конкретных угленосных бассейнов может быть показано, что общая тенден-

ция смены вторичных минеральных ассоциаций осложняется конкретными литолого-фациальными обстановками осадконакопления и особенностями процессов углефикации гумусовой органики. Так, В. И. Копорулиным [1992] отмечено, что, например, в пределах Авековской угленосной площади в Магаданской области вариации в соотношениях гидрослюда, смектита, каолинита, хлорита в пределах достаточно большой мощности разреза (~ 300 м) не зависят от глубины погружения, а контролируются литологической и фациальной природой осадка (рис. 1.4). При этом количество каолинита и степень замещения им смектитов, полевых шпатов и других компонентов первичных осадков возрастает вблизи угольных пластов, что объясняется сменой нейтральных обстановок минералообразования на более кислые.

Элизионный катагенез и значение структурной трансформации монтмориллонита в гидрослюда. При погружении осадочных глинисто-песчаных толщ на глубину в последовательной смене и трансформациях аутигенных минералов наблюдается явление, которому ряд исследователей [Холодов, 1983 и др.] придают большое значение. Это явление – происходящая по мере погружения осадка трансформация монтмориллонита через ряд смешанослойных фаз в гидрослюда. Анализ своего и литературного фактического материала позволил В. Н. Холодову показать, что эта трансформация происходит в широком диапазоне глубин – от 1200 до 3700 м при температурах 100–180°C и давлении 230–830 атм (рис. 1.5).

При этих параметрах глинистые пласты достаточно уплотнены. Но гидрослюдизация монтмориллонита высвобождает большое количество межслоевой воды и сжимает структуру исходного минерала. Тем самым опять создается область повышенной пористости и проницаемости, которая на большой глубине не может сохраниться. Осуществляется общее сжатие, сокращение объема глин и выдавливание воды.

По подсчетам В. Н. Холодова, одна тонна гидрослюдизируемой глинистой породы способна дать 48 кг свободной отжавшейся воды. С учетом реальной мощности пласта для столба породы с основанием в 1 м² цифра увеличивается до 108 т. Это явление вызывает существенное повышение давления в глинах. Высвободившаяся вода отжимается в более проницаемые песчаные пласты, увлекая с собой рассеянные в глинах органическое вещество и некоторые рудные компоненты. Процесс формирования таким путем термальных растворов и дальнейшее взаимодействие этих растворов

Стадии катагенеза континентов и океанов [Логвиненко, Орлова, 1987]

Стадии катагенеза		Континенты						Океаны						
Логвиненко, Орлова 1985 г.	Вассоевич, 1963 г.	Объемная плотность, %	Пористость, %	Скорость ультрафиолета, км/с	Температура (марки углей)	Аутигенные минералы	Структуры	Объемная плотность, г/см ³	Пористость, %	Скорость ультрафиолета, км/с	Температура (марки углей)	Аутигенные минералы	Структуры	
Ранний катагенез	Протокатагенез ПК	ПК ₁	1,9—	40—	2,2—	Б ₁ —Б ₂	Каолинит, гидрослюда IM, IMd, монтмориллонит, смешаннослойные, хлорит 7А, гейландит, анальцит, кальцит, опал А, опал С/Т, кварц, гипс, галит, каннит	Осадочные нормальные, неизменные рыхлые и сцементированные, появившиеся стилолиты в карбонатных породах	1,8—	65—	1,9	Б	Железистые смектиты, монтмориллонит, палмгерскит, смешаннослойные, филлипсит, клиноптилолит, гидрослюда (?), кальцит, опал А, опал С/Т, гипс	Осадочные нормальные неизменные рыхлые и сцементированные
		ПК ₂												
		ПК ₃	—2,3	—20	—3,0	Б ₃		—2,0	—40	—2,3	Б			
Средний катагенез	Мезокатагенез МК	МК ₁	2,3	20—	2,3	Д	Каолинит, гидрослюда IM монтмориллонит, смешаннослойные, хлорит 7 и 14 А, гейландит, анальцит, кальцит, опал С/Т, кварц, гипс, галит, каннит	Осадочные нормальные неизменные, стилолиты в карбонатных породах и появление в терригенных породах	1,9—	45—	2,2—	Д	Железистые смектиты, монтмориллонит, палмгерскит, смешаннослойные, филлипсит (мало), клиноптилолит, анальцит (редко), гидрослюда, кальцит, опал С/Т, кварц	Осадочные нормальные неизменные, стилолиты в карбонатных породах
		МК ₂	2,6	—10	3,0	Г		2,3	20	2,5	Г			
Поздний катагенез	Мезокатагенез МК	МК ₃	2,6—	10—	3—	Ж	Каолинит (мало), гидрослюда IM, 2M, реликты монтмориллонита и смешаннослойных, хлорит 14А, ломонтит, сколецит, кальцит, кварц	Регенерационные микро-стилолитовые, стилолиты в терригенных породах	>2,3	<20 (редко)	>2,5	Ж		
		МК ₄				К								
		МК ₅	—2,7	—4	—4	ОС								

Изменения этого типа, вероятно, имеются в основании второго слоя океанической коры, в местах высокого теплового потока и стрессовых деформаций, в приконтинентальной зоне океана и в окраинных морях с мощной толщей осадочных пород.

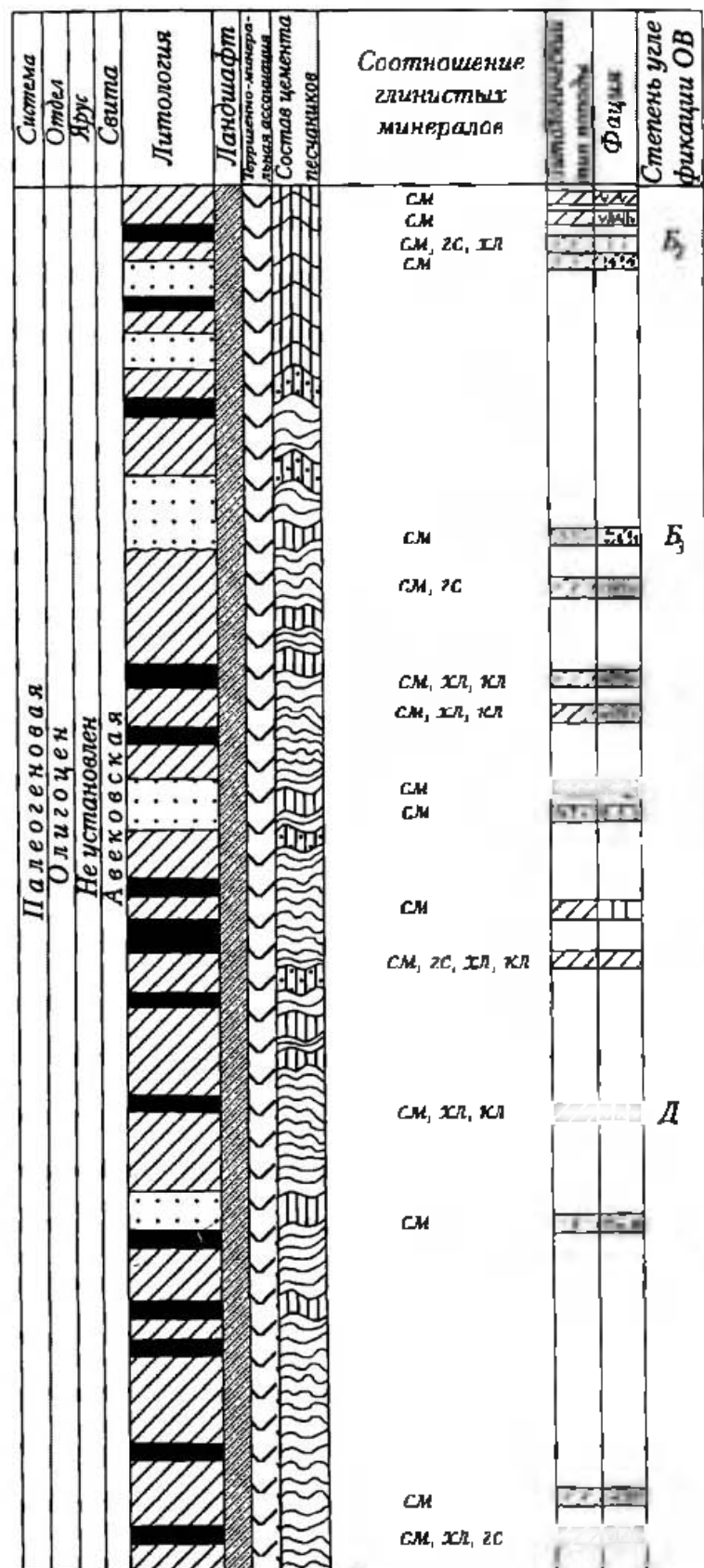


Рис. 1.4. Фациальный состав и распределение глинистых минералов в верхней части авековской свиты (Магаданская область) [Копорулин, 1992, с. 21]

1 – песчаники и гравелиты с прослоями алевролитов; 2 – алевролиты с прослоями песчаников; 3 – пласты угля (вне масштаба); 4 – границы размыва; 5 – ландшафт заболоченной аллювиально-озерной равнины; 6 – терригенно-минеральная ассоциация вулканомиктовых граувакк; 7–9 – состав цемента песчаников: 7 – смектитовый, 8 – каолининовый, 9 – цеолитовый; 10–18 – фации: 10 – АРР, 11 – АРП, 12 – ОВМ, 13 – ОПО, 14 – ОПА, 15 – ОПВ, 16 – ОЗП, 17 – ОВП, 18 – ОВН; 19 – хлорит; 20 – гидрослюда; 21 – смектит; 22 – каолинит;

В поле соотношения глинистых минералов их последовательность в каждой строке соответствует уменьшению содержания во фракции мельче 0,001 мм

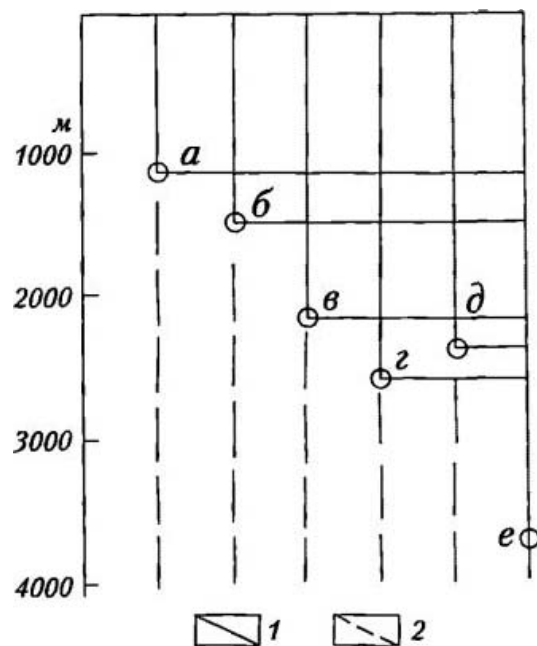
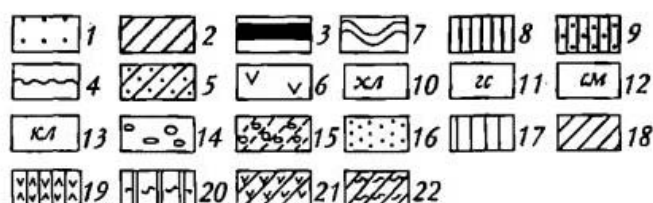


Рис. 1.5. Глубина погружения при трансформации монтмориллонит-гидрослюда [Холодов, 1983]

1 – монтмориллонит; 2 – смешаннослойное образование гидрослюда-монтмориллонитового типа
а–д – районы: а – Солтон-Си (плиоценово-четвертичные отложения, США), б – Дуала (мел, Камерун), в – Пьеррофью (олигоцен, Франция), г – Голф-Коста (эоцен, США), д – Барикева (юра-мел-миоцен); е – Восточное Предкавказье

с вмещающими породами В.Н.Холодов называет элизийным катагенезом.

Для темы нашей работы особенно важно следующее замечание "...именно гидрослюдизация и гидратация глин являются тем главным фактором, который определяет механизм мобилизации УВ и в конечном счете формирование залежей нефти и газа в породах коллекторах ОПБ" [Холодов, 1983].



Механизм трансформаций в кристаллических структурах слоистых силикатов и их значение для формирования диа-, катагенетической зональности. Значение процесса гидрослюдизации смектитов как индикатора месторождений углеводородов признается многими зарубежными исследователями и поэтому он широко исследуется. В русскоязычной литературе подробное описание механизма перехода монтмориллонит-гидрослюда дано В. А. Дрицем [Дриц, Коссовская, 1990, 1991]. Исследования В. А. Дрица с соавторами в этом направлении безусловно лучшие. К настоящему времени, по крайней мере нам, нечего к ним добавить. Поэтому в дальнейшем мы можем лишь подтвердить те закономерности, которые установлены и описаны в книгах [Дриц, Коссовская, 1990, 1991], а ниже процитировать некоторые из них, так как эти исследования внесли заметный вклад в изучение вторичных минералов.

Исследования перехода смектита в гидрослюда, осуществляемого через промежуточные смешанослойные фазы, начались в конце 60-х годов XX в. и в последующем, до настоящего времени, благодаря развитию высокоразрешающей аналитической техники пополнялось все новыми фактами и идеями. Но, как пишет В. А. Дриц: "...противоречия в трактовке проблем, касающихся эпигенетических иллит-смектитов, до сих пор не преодолены" [Дриц, Коссовская, 1990].

Первоначально была выдвинута идея о том, что преобразование смектита в иллит осуществляется путем твердофазовых стадийных превращений по матрице смектита. Превращения происходят через серию смешанослойных фаз с уменьшающимся содержанием разбухающих слоев. По мере увеличения глубины погружения породы и постепенного повышения температур в новообразованных смешанослойных структурах закономерно увеличивается содержание и степень порядка иллитовых слоев. Процесс идет благодаря непрерывному взаимодействию преобразующегося первичного монтмориллонита и образованных на его основе смешанослойных фаз с катионами K, постоянный подток которого осуществляется за счет разрушения биотита и калиевых полевых шпатов. Таким образом, стадийное изменение смектита происходит за счет внутренних ресурсов породы и носит характер изохимического автоэпигенетического процесса [Дриц, Коссовская, 1990].

Другой, предложенный позднее [Boles and Francks, 1979], механизм трансформации монтмориллонита в гидрослюда предполагает, что процесс нарастания иллитовых слоев в иллит-смектитах сопровождается разрушением части

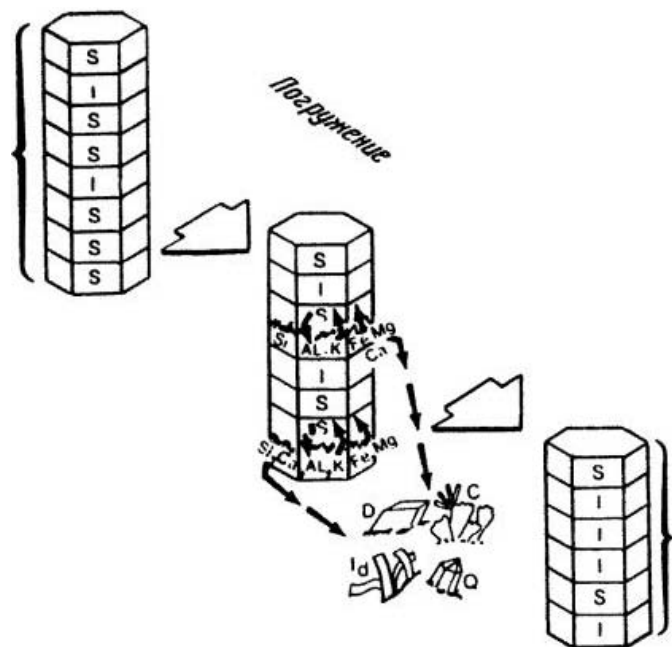


Рис. 1.6. Схема иллитизации смектитов за счет разрушения смектитовых слоев (по: [Дриц, Коссовская, 1990])

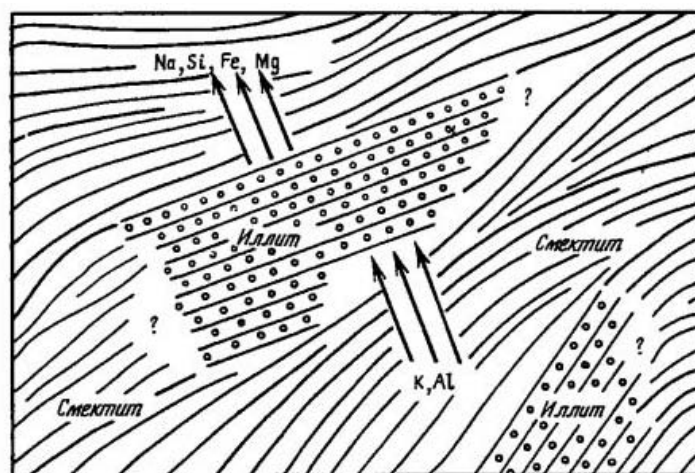
S – смектитовые слои; I – иллитовые слои; D – доломит; C – хлорит; Q – кварц; I_0 – кристаллы иллита

смектитовых слоев в пределах смешанослойных частиц (рис. 1.6). Разрушающиеся слои поставляют необходимые компоненты для увеличения степени замещения Si на Al в тетраэдрах новообразованных иллитовых слоев и повышают количество K. Из зоны разрушения слоев во вне могут уходить Mg, Ca, Si, Fe. Минералогическая реакция этого процесса представляется следующей: n -слоев смектита в иллит-смектите превращаются в иллитовый слой в иллит-смектите + (кварц + хлорит – вне зоны иллит-смектита), где n – число смектитовых слоев необходимых, чтобы сбалансировать реакцию [Дриц, Коссовская, 1990].

Еще одна гипотеза [1984, 1985, Nadeau et al.] предполагает возможность синтеза частиц иллита за счет растворения термодинамически более неустойчивого смектита. При этом новообразованные иллитовые частицы содержат на начальных этапах всего от двух до пяти иллитовых слоев, по мере погружения толщина слоев увеличивается, а количество растворяющихся смектитовых слоев уменьшается. Таким путем возникают различные соотношения иллитовых и смектитовых слоев в смешанослойных структурах вплоть до образования дискретного иллита. Согласно данной концепции, эпигенетическое превращение смектита в иллит является результатом перекристаллизации смектитовой фазы и синтеза



а



б

Рис. 1.7. Высокоразрешающее электронно-микроскопическое изображение смешанослойного иллит-смектитового кристалла (а) и схема, иллюстрирующая образование иллитовых пакетов в смектитовой матрице (б) [Дриц, Коссовская, 1990]

тонких (в два–четыре слоя), но мономинеральных частиц иллитов [Дриц, Коссовская, 1990].

В конце 80-х годов на высокоразрешающем электронном микроскопе удалось сфотографировать структуру смектитов и смешанослойных частиц (1986, Bell, Ahn, Peacor et al). Проведенное исследование установило широкое развитие краевых дислокаций, т.е. обрывов слоев внутри матрицы смектитовых или смешанослойных образований (рис. 1.7). Окончания краевых дислокаций являются границами, отделяющими смектитовые слои от иллитовых. Очень важно то, что наличие краевых дислокаций обеспечивает вдоль обрыва слоев свободные локальные участки – удобные пути миграции элементов (см. рис. 1.7б). В.А.Дриц, ссылаясь на работы Дж.Ахна и Д.Пикора, следующим образом описывает модель формирования смешанослойных образований, полученную на основании интерпретаций электронно-микроскопических снимков.

«...Предполагается, что смектиты или, по крайней мере, смешанослойные иллит-смектиты с преобладающим содержанием смектитовых слоев представляют собой своего рода “мегакристаллы”, которые состоят из совокупности деформированных слоев переменной высоты с большим числом краевых дислокаций, образующих некоторое непрерывное сплошное тело без каких либо выраженных “мегакристаллов”... иллитовые пакеты, наблюдаемые ЭМВР, в образцах с глубины 2750 м содержали минимум 5 слоев, а с глубины 5550 м – от 10 до 30 слоев. Перпендикулярно плоскости (001) от иллита к смектиту наблюдается непрерывный

переход, тогда как границы между этими фазами, параллельные (001), прерываны, т.е. отсутствует непрерывный переход от одного типа к другому. ...Очевидно, что вдоль этих границ через смектитовую матрицу могла происходить диффузия катионов и анионов, способствующая латеральному росту иллитовых слоев и удалению в раствор “лишних” компонентов типа Na, Mg и др. Краевые дислокации являются теми зародышевыми зонами, с которых, по-видимому, начинается рост иллитовых слоев. Латеральный рост последних, вероятно, сопровождается разрушением как тетраэдрических, так и октаэдрических связей и соответствующим изменением состава тетраэдрических и октаэдрических сеток новообразованных 2:1 слоев» [Дриц, Коссовская, 1990, стр. 144, 146].

Таким образом, катагенетическое преобразование смектита в слюду – сложнейшее, чрезвычайно медленно протекающее природное явление, происходящее в элементарной ячейке кристалла на атомном уровне и включающее процессы деформации, растворения, диффузии, разрушения старых и образования новых межатомных связей. Столь же сложны и многообразны катагенетические превращения и других филлосиликатов (например, преобразование биотита в вермикулит и далее в каолинит, мусковита в каолинит и т.п.).

Роль цеолитов в формировании диа-, катагенетической зональности. Как уже отмечалось, другой группой минералов-индикаторов условий диа-, катагенетических процессов являются цеолиты. Существуют разные трактовки цеолитовой фации изменения вулканогенно-осадочных пород.

Сопоставление зон (фаций) регионального эпигенеза-метегенеза в кластолититах, углях и "фаций метаморфизма" в вулканокластитах [Дриц, Коссовская, 1991]

Rm, %	VM, %	Степень углефикации	Зоны (В.Киблер). Стадия (А.Г.Коссовская, В.Д.Шутов)	Метаморфические фации (F.Turner, P.Coombs, G.Winkler)
0,8	39	Битуминозные с высокой летучестью	Зона диагенеза (эпигенеза)	Гейландит-анальцимовая зона
1,1	31	Битуминозные со средней летучестью		Кристалличность иллита, неупорядоченные смешанослойные иллит-сметиты, группа минералов каолинита, отсутствие пирофиллита
1,5	22	Битуминозные с низкой летучестью	Полуантрациты	
1,9	14	Антрациты		Зона анэпиметаморфизма (стадия раннего метатенеза)
2,5	8	Метаантрациты	Пирофиллит, ректорит, отсутствие смешанослойных неупорядоченных иллит-сметитов и обломочного биотита	
				Эпизона зеленосланцевой фации
			Стадия позднего метатенеза	
-5	2			Зеленосланцевая фация
-1,5%Н	1,25		Глаукофан-пеленосланцевая фация	
-0,8%Н				

Ф.Тернер и Г.Винклер, впервые выделившие цеолитовую фацию как фацию регионального метаморфизма, относили к ней регионально развивающиеся метаморфические ассоциации, которые в качестве диагностического цеолита включают ломонит. Позднее Дж.Кумбс, В.Файф, М.Утада и другие расширили границы цеолитовой фации, включив в нее низкотемпературные анальцим-, клиноптилолит-, гейландит- и морденитсодержащие породы, формирующиеся при захоронении и погружении осадков, а также в процессах гидротермального изменения (табл. 1.3). Дж.Кумбс с соавторами [Coombs et al., 1959] сверху вниз по ~12 км разрезу триасовых граувакк в Новой Зеландии выделили три стадии: 1) гейландит-анальцимовую; 2) ломонитовую (с альбитом и хлоритом); 3) пренит-пумпеллитовую; при этом гейландит-анальцимовая стадия рассматривалась как переходная от метаморфизма к диагенезу (в западном понимании этого термина). Позднее М.Утада [Utada, 1965, 1970, 1973] включил зону диагенеза, наряду с зоной очень низкого

метаморфизма, в понятие цеолитовой фации и выделил в ней 5 подразделений-зон (сверху вниз): 1) неизмененного стекла (неизмененное и измененное стекло, опал, монтмориллонит, редко шабазит и филлипсит); 2) клиноптилолит-морденитовая (с опалом, монтмориллонитом, селадонитом, корренситом, карбонатами); 3) анальцим-гейландитовая (с калиевым полевым шпатом, опалом, кварцем, монтмориллонитом, смешанослойными минералами, хлоритом); 4) ломонитовая (с калиевым полевым шпатом, монтмориллонитом, хлоритом, серицитом, кварцем); 5) альбитовая (с калиевым полевым шпатом, кварцем, хлоритом, серицитом, кальцитом).

Приведенная цеолитовая зональность безусловно существует и неоднократно с различными вариациями подтверждена в разных частях мира. Но есть некоторое терминологическое затруднение. В учении о метаморфизме в качестве основного положения была принята концепция П.Эсколы о метаморфических минеральных фациях. Понятие "минеральная фация", по Эскола, подразумева-

ет, что фазы, образующие характерный для нее парагенезис, отвечают термодинамической устойчивости системы. Однако, как показано Э.Э.Сендеровым [Senderov, 1988, Сендеров, Петрова, 1990], основные характерные для цеолитовой фации (по Д.Кумбсу и М.Утада) минералы, такие как клиноптилолит, анальцим и другие, возникают в результате метастабильного роста в поле устойчивости ассоциации полевые шпаты – кварц, т.е. эти цеолиты при температурах ниже 200°C не являются термодинамически стабильными. Поэтому, как пишет Э.Э.Сендеров, с точки зрения концепции минеральных фаций цеолитовая фация уязвима для критики. Приемлемой при таком подходе представляется трактовка цеолитовой фации, которая была первоначально предложена Ф.Тернером и которой придерживался Г.Винклер. Согласно этой трактовке, к породам, метаморфизованным в условиях цеолитовой фации, относят породы, содержащие в качестве характерного минерала ломонтит, который может образовываться стабильно при невысоких давлениях и температурах (максимальные T – 200 – 300°C, P – 2–3 кбар) (рис. 1.8).

Для условий зон литогенеза более “мягкая” трактовка минеральной фации дана Н.В.Логвиненко [1968], который предложил понимать под минеральными фациями осадочные породы одинакового состава, измененные в определенном диапазоне температур и давлений, с одинаковыми парагенезисами аутигенных минералов, возникшими после диагенеза и до метаморфизма (или выветривания) и имеющими региональное распространение. Однако вариации в составах как цеолитизированных пород, так и самих цеолитов, а также диапазон температур образования последних (от -0 до >200°C) слишком широки, чтобы соответствовать рамкам даже данной формулировки.

Таким образом, более чем полувековые работы различных исследователей дают возможность выделить среди силикатов и алюмосиликатов следующие основные вторичные минеральные ассоциации, образующиеся при диа-, катагенетическом изменении материнских пород: а) опал-А → опал-СТ → опал-С → халцедон → кварц; б) монтмориллонит → смешанослойные монтмориллонит-гидрослюда → гидрослюда → слюда; в) монтмориллонит → смешанослойные минералы → хлорит; г) слюды типа 1Md → 1M → 2M; д) биотит → смешанослойные биотит-вермикулит → вермикулит → каолинит ± оксиды Fe, Al, Ti; е) филлипсит → клиноптилолит → ломонтит или десмин → эпидесмин → сколецит или клиноптилолит ± морденит → анальцим ± гейлпан-

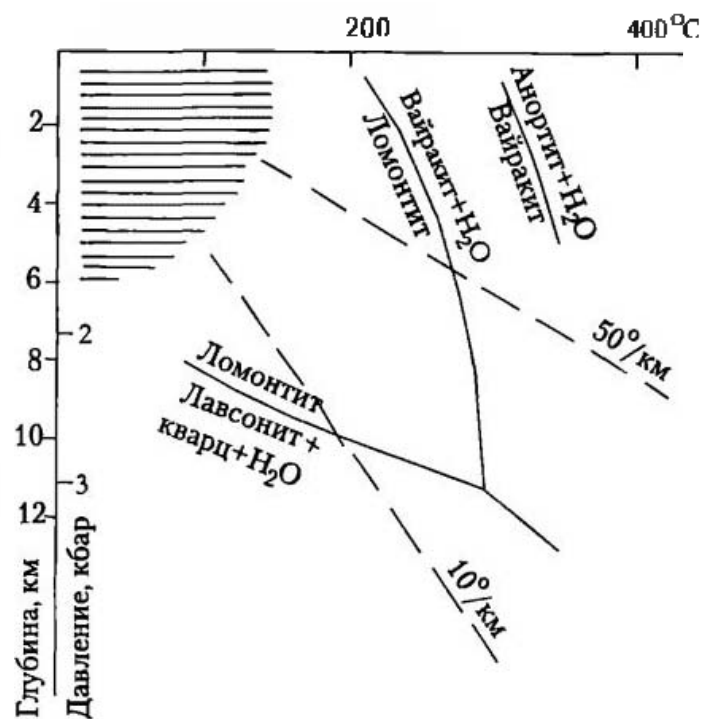


Рис. 1.8. Моновариантные кривые разложения ломонтита и вайракита, ограничивающие условия цеолитовой фации (заштрихована область метастабильного цеолитообразования) (по Э.Э.Сендерову) [Сендеров, Петрова, 1990]

дит → ломонтит → альбит и другие. Смена вторичных минералов в этих ассоциациях происходит постепенно вследствие постепенных изменений параметров сред минералообразования в процессе прогибания земной коры. Значительное влияние на состав вторичных минералов оказывает также состав первичного матрикса. Вторичные минералы имеют региональное площадное распространение.

Подытоживая материалы, изложенные первой главе, отметим, что по мере погружения осадочных пород, как на континентах, так и в океанах, происходят их постседиментационные изменения. Главными факторами, вызывающими эти изменения, являются постепенные повышения температуры и давления. В спокойных тектонических обстановках и при нормальном тепловом потоке вторичные преобразования в осадочной породе протекают чрезвычайно медленно и происходят, главным образом, на основе первичных минералов (как класитов, так и цемента), характеризующихся мобильными кристаллическими решетками. Образование вторичных минералов происходит по первичным матрицам путем уплотнения исходных структур при потере ими воды и

других элементов, имеющих слабые связи с основным каркасом минерала, и путем диффузионного обмена мобильными компонентами. Особенно эти явления характерны для кристаллических образований, в которых вода и слабосвязанные катионы могут легко покидать материнские структуры, не разрушая последние полностью. Такого рода структурами обладают филлосиликаты, цеолиты, гидроксиды кремния, марганца и некоторые другие. В своем стремлении к стабильному в изменив-

шихся условиях состоянию эти минералы проходят через ряд метастабильных фаз и образуют в толще погружающихся пород вторичную минеральную зональность. Смена фаз в этой зональности происходит постепенно, и конечный минерал отличается от первичного кристаллической структурой с большей степенью порядка и меньшей степенью свободы; в химическом составе конечного минерала явно прослеживается наследственность.

Глава 2

Роль фактора времени в формировании вторичных минералов в осадочной породе (на примере марганцевых минералов Fe-Mn-микроконкреций в осадках центральной части Тихого океана)

Как показано выше, вертикальная зональность в распространении вторичных минеральных ассоциаций зависит в основном от изменения таких факторов минералобразования, как температура и давление. Однако есть еще один параметр, на который необходимо обратить внимание – это геологическое время. Идеальной моделью для выяснения роли времени в процессе диа-, катагенетических преобразований минералов являются океанические пелагические глины. Вследствие чрезвычайно медленного темпа осадконакопления мощность глубоководных глин, накопившихся на дне океана в течение нескольких миллионов лет, может составлять всего первые метры. Это приводит к тому, что колебания давления и температуры у подошвы и кровли осадков почти отсутствуют и они оказываются недостаточными для трансформаций в самих глинистых минералах, которые в пределах этих *P, T* условий могут относительно стабильно существовать достаточно длительное время. Тем не менее, имеется группа минералов, которая является метастабильной и в этих условиях – это группа гидроксидов марганца. Так же как и филлосиликаты, гидроксиды Mn имеют слоистые структуры, в межслоевых пространствах которых заключены молекулы воды и относительно слабо связанные с основным каркасом катионы, которые могут достаточно легко покидать материнские структуры не разрушая последние окончательно. В пелагических глинах гидроксиды Mn начинают накапливаться на стадии раннего диагенеза и формируют на поверхности дна океана макро- и микроконкреции и другие образования. Если возраст макроконкреций установить трудно, то микроконкреции (размер их не более

2 мм) при старении осадка остаются приуроченными к тому возрастному уровню, на котором они образовались. Поэтому распределение микроконкреций по разрезу и вариации в их составе могут отражать условия минералобразования как для узкого возрастного интервала, так и на протяжении всего времени накопления осадочного чехла в данном конкретном районе океанического дна.

Изучение состава, свойств и закономерностей преобразования Fe-Mn-микроконкреций проводилось на основании материалов, собранных автором в 28 рейсе НИС "Дмитрий Менделеев" на трех полигонах – первом (станция 2474), втором (станция 2483) и третьем (станция 2492). Координаты полигонов I, II, III соответственно: – 9°25'–9°37'; 9°57'–10,07'; 14°34' с.ш.; 152°34'–152°46'; 146°19'–146°33'; 147°17' в.д. Два первых полигона находятся в относительно равнинной части дна Северо-Восточной котловины Тихого океана с перепадом глубин в рельефе дна до 500 м, третий полигон расположен в зоне разлома Кларион, где перепад глубин достигает 1800 м при крутизне уступа до 30°.

В осадках (мощность 4–7 м) микроконкреции относительно широко распространены и доступны для извлечения с помощью грунтовых трубок, что позволяет проследить эволюцию и характер накопления Mn-минералов не только в поверхностном слое донных осадков, но и по всему разрезу осадочного чехла. Микроконкреции имеют концентрически-зональное строение и содержат, как правило, не более трех-четырех зон разного состава, что делает их привлекательными для детальных минералогических исследований.

Описание разреза. Исследованные районы характеризуются пелагическим типом седиментации,

слабым поступлением терригенного материала и относительно низкой биологической продуктивностью. Среди поднятых трубками отложений по возрасту и преобладающим компонентам выделены: 1) олигоценовые кремнистые осадки, 2) миоценовые полигенные пелагические глины, 3) плиоцен-плейстоценовые полигенные мио- и эвпелагические глины, 4) плейстоценовые кремнисто-глинистые (глинисто-радиоляриевые, радиоляриево-глинистые) илы (рис. 19). Возраст осадков определен В.В. Мухиной при изучении диатомей, силикофлагеллятов, радиолярий и Т.И. Линьковой на основе анализа палеоманнитных данных.

Кремнистые (радиоляриевые, диатомово-радиоляриевые, глинисто-радиоляриевые) осадки имеют красновато-коричневый цвет, творожистую консистенцию. В их составе преобладают скелеты крупных радиолярий (65–80%), количество диатомей достигает местами 15–30%, спикеры кремнистых губок и костные остатки рыб единичны, глинистый материал составляет 10–15%.

Пелагические полигенные глины залегают выше кремнистых осадков. Они имеют коричневую окраску. В глинистой массе обычно рассеяны скелеты крупных радиолярий (местами до 30% осадка), единичные спикеры губок, кости рыб, микроконкреции, кристаллы барита, цеолитов. Сводный разрез наращивается эвпелагическими глинами, окрашенными в коричневый цвет с желтым и красным оттенком. Преобладающими компонентами в них являются глинистые минералы, ассоциирующие с беспорядочно ориентированными кристаллами цеолитов (10–30%), баритом. В подчиненном количестве присутствуют микроконкреции, кости рыб, редкие неопределимые обломки скелетов радиолярий и спикеры губок.

Глинистая часть разреза завершается миоэвпелагическими глинами. Они имеют светло-коричневую (до темно-желтовато-коричневой) окраску. В основной глинистой массе рассеяны скелеты радиолярий (до 30%), единичные диатомей, спикеры губок, кости рыб, цеолиты, барит, микроконкреции.

Завершают разрез кремнисто-глинистые илы. Среди них выделяются мраморовидные (светло-коричневые с пятнами желтовато-коричневого и серовато-оранжевого цветов) радиоляриево-глинистые илы, иногда обогащенные диатомеями (этмодискусами) и расположенные выше по разрезу светло-коричневые глинисто-радиоляриевые илы (35–45% радиолярий), полужидкие, местами обогащенные (до 15%) диатомеями. Для илов характерна примесь костей рыб, спикеры

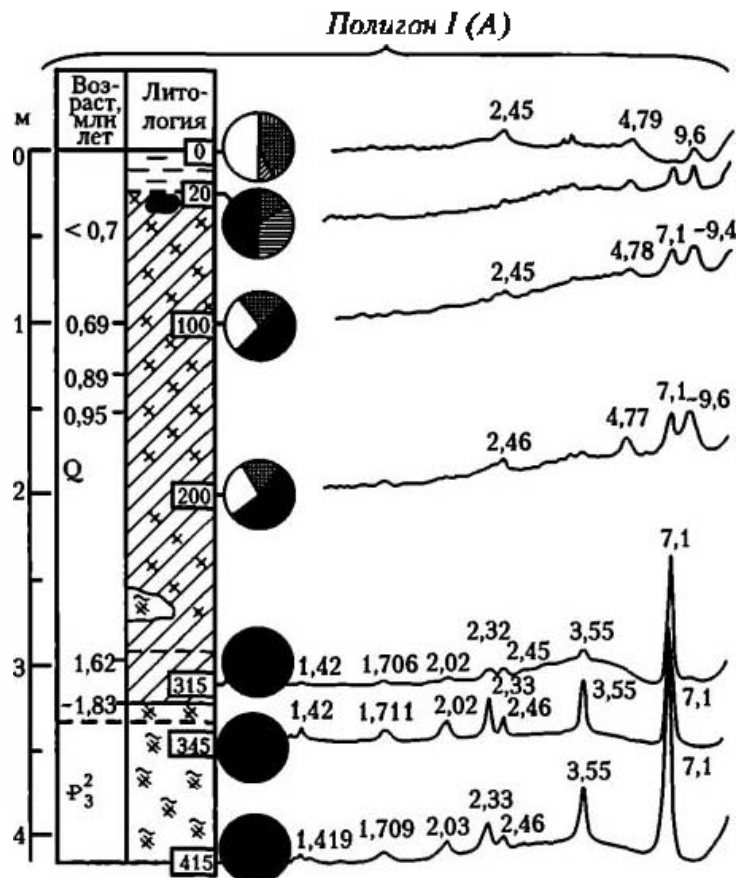


Рис. 1.9. Литологический состав осадков и минералы марганцевых микроконкреций. А – полигон I (ст. 2474, трубка 27, глубина 5356 м); Б – полигон II (ст. 2483, трубки 13, 33, 36, 39); В – полигон III (ст. 2492, глубина 5829 м)

1–7 – преимущественно плейстоцен-плиоценовые илы: 1 – радиоляриево-глинистый ил (радиолярий < 50%), 2 – глинисто-радиоляриевый ил (а – обогащенный диатомеями, б – радиоляриями), 3 – миоэвпелагическая глина, 4 – то же, обогащенная радиоляриями, 5 – то же, обогащенная цеолитами, 6 – эвпелагическая глина, 7 – то же, обогащенная цеолитами; 8–16 – доплиоценовые осадки: 8 – пелагическая глина, 9 – то же, обогащенная радиоляриями, 10 – радиоляриево-глинистый осадок (радиолярий > 50%), 11 – глинисто-радиоляриевый осадок (радиолярий < 50%), 12 – то же, обогащенный диатомеями, 13 – радиоляриевый осадок, 14 – кокколитовый осадок, обогащенный радиоляриями, 15 – цеолитит; 16 – захороненные конкреции; 17–18 – возраст осадков: 17 – определенный по диатомеям, 18 – по палеоманнитным данным; 19 – глубина отбора пробы; 20 – литологические границы: а – предполагаемые, б – установленные; 21 – гипсометрические кривые; 22 – тектонические нарушения: а – предполагаемые, б – установленные; 23 – положение места отбора трубок; 24–30 – установленные марганцевые минералы: 24 – вернадит, 25 – бузерит, 26 – тодорокит, 27 – агболан, 28 – смешанослойный агболан-бузерит, 29 – 7,0-Å бернессит, 30 – 7,5-Å бернессит

губок, обломочных минералов; местами встречаются редкие кристаллы аутигенных цеолитов и барита.

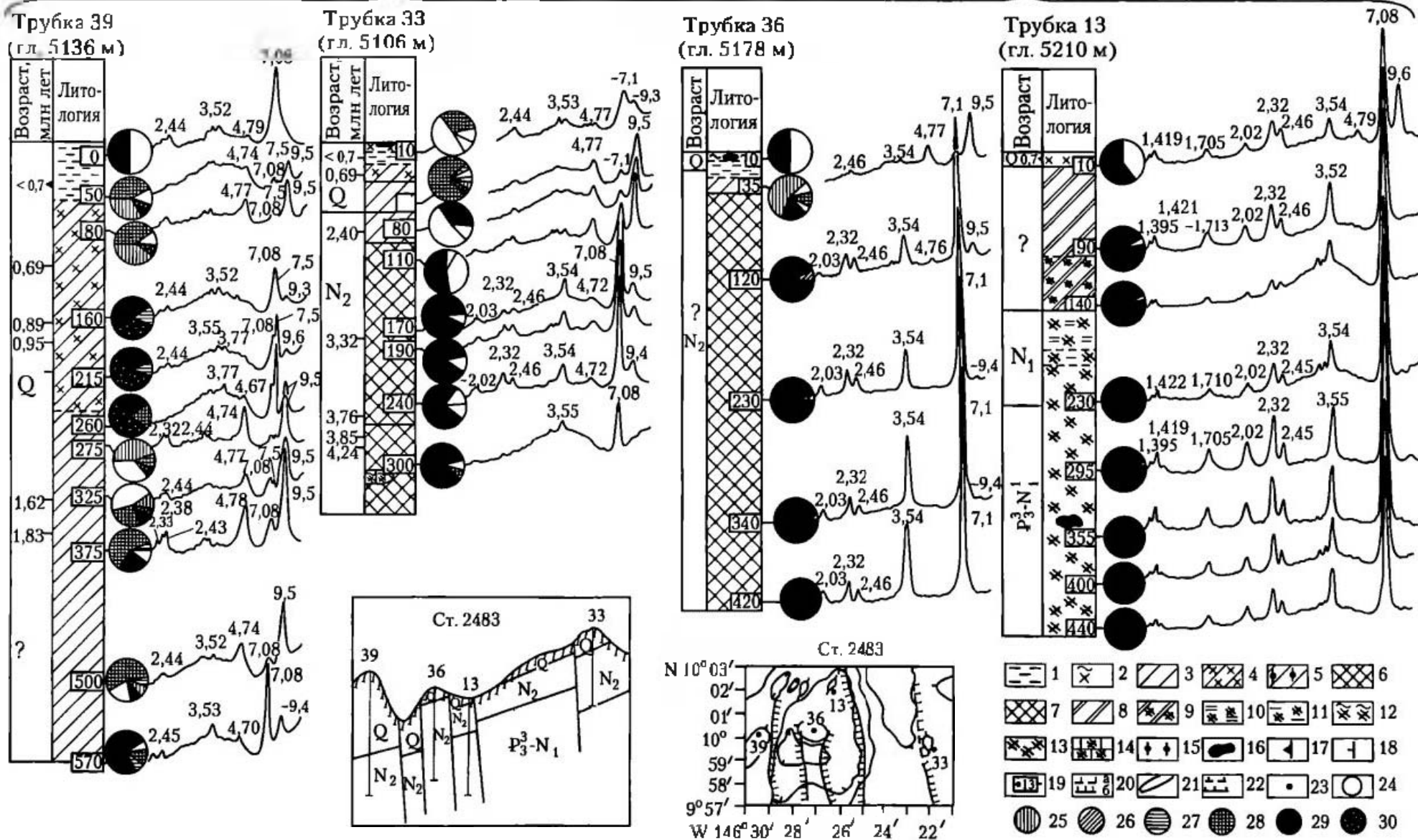


Рис. 1.9 (продолжение)

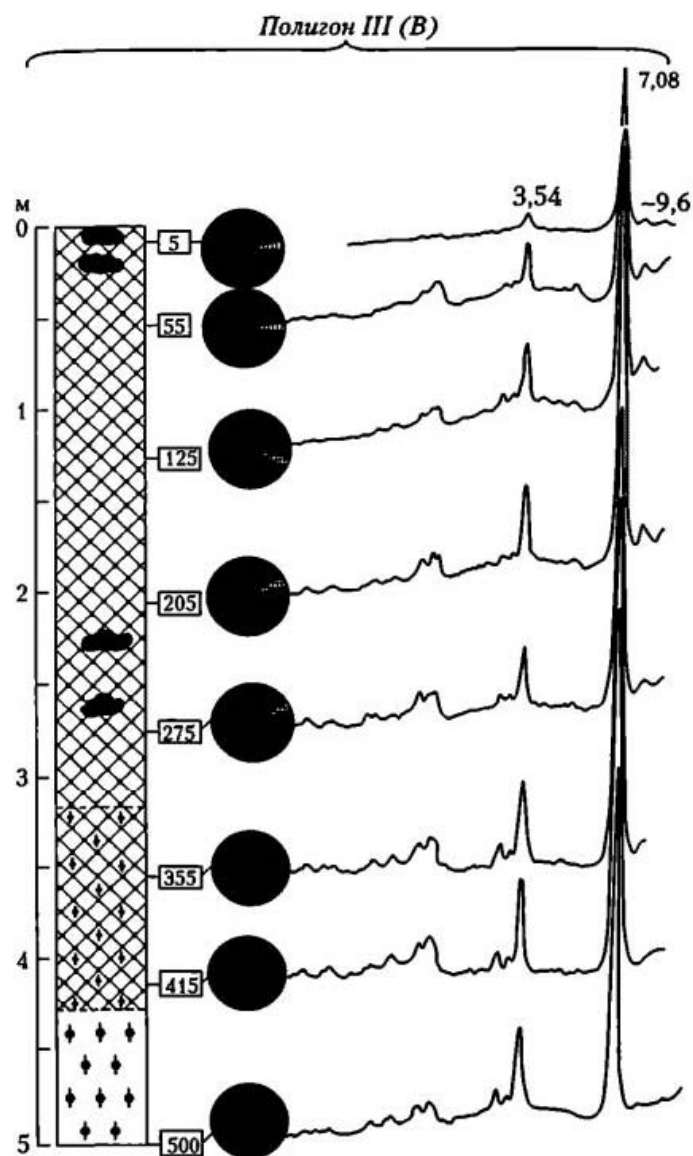


Рис 1.9 (окончание)

В некоторых интервалах изученных колонок обнаружены следы перестроения осадочного материала, значительные перерывы в осадконакоплении (см. рис 1.9 А). Для осадков весьма характерна пятнистость окраски, обусловленная как жизнедеятельностью зарывающихся бентосных организмов, так и неравномерным распределением гидроксидов железа и марганца.

Микроконкреции встречаются во всех типах осадков. Максимальное их количество (60–75% состава беспелитовой фракции) приурочено к коричневым эвпелитическим глинам плиоценового возраста, в миоценовых и олигоценовых кремнистых осадках их содержание падает до 5–8%, а наименьшее количество (от долей до 1%) отмечается в глинисто-радиоляриевых илах плейстоцена. Размеры микроконкреций колеблются от долей до 2 мм. Как правило, это округлые, непрозрачные образования черного цвета, часто гладкие и блестящие,

плотные, но иногда землистые, рыхлые; последние преобладают в поверхностных слоях и молодых (плейстоценовых) отложениях. Редко встречаются гроздьевидные сростки микроконкреций. На поперечных срезах микроконкреций даже под биноклем видно их зональное строение: внутренняя часть – рыхлая, коричневая; внешняя – плотная, черная, блестящая. Часто между внутренней и внешней зонами наблюдаются «островки» остатков опаловых скелетов радиолярий, в отдельных случаях радиоляриевый скелет полностью сохранен. Иногда наблюдаются псевдоморфозы рудного материала по остаткам фораминифер. Отчетливо прослеживается увеличение плотности и степени однородности микроконкреций по мере нарастания возраста осадков.

Следует отметить, что в железистых микроконкрециях, встреченных только в поверхностном слое отложений, и в осадках, обогащенных кокколитами, отмечены ферроксит и гидрогетит.

Минералы марганцевых микроконкреций.

В изученных микроконкрециях обнаружены: бернессит (две разновидности), бузерит (две разновидности), асболан, смешанослойный асболан-бузерит, тодорокит и вернадит. Визуально эти минералы неразличимы, можно отметить лишь, что в бернессите по сравнению с остальными часто наблюдается некоторое уплотнение текстуры и более темный (черный, а не черно-коричневый) цвет. Детальное исследование структурно-кристаллохимических особенностей марганцевых минералов изучаемых образцов, было проведено В.А. Дрицем [Дриц и др., 1985]. Ниже сокращенно приводится методика определения и характеристика свойств перечисленных Mn-минералов.

7.1А бернессит (бернессит I) – наиболее широко распространенный минерал микроконкреций. Встречается в отложениях всех возрастов, но максимального развития достигает в наиболее древних миоценовых и олигоценовых осадках. Химический состав образцов, содержащих в качестве основного компонента бернессит, получен с помощью рентгеновского микрозондового анализа и приведен в табл. 1.4. По данным энергодисперсионного анализа, в состав микрокристаллов бернессита входят лишь окислы Mn и Mg при очень небольшом содержании CaO, Na₂O и K₂O, поэтому присутствие в анализах SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ и др. свидетельствует о наличии примесей. Следует отметить, что с увеличением возраста в составе образцов, содержащих преимущественно бернессит, наблюдается повышение концентрации MnO₂ и MgO и уменьшение количества H₂O, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ (см. табл. 1.4). Аналогичная закономерность

наблюдается в зональных микроконкрециях при сравнении состава их внешних и внутренних частей. Распределение K_2O и Na_2O в разных частях бернесситсодержащих микроконкреций закономерно.

Минерал легко диагностируется как методами рентгеновского, так и микродифракционного анализов. Дифрактограммы ориентированных препаратов $7,1\text{\AA}$ бернессита содержат практически целочисленную серию базальных отражений с $d(001) = 7,08 - 7,15\text{\AA}$. Достаточно богаты рефлексами и дифрактограммы, полученные от неориентированных порошковых образцов, причем число фиксируемых рефлексов, их четкость и интенсивность заметно возрастают с увеличением возраста осадка (см. рис. 1.9 Б). Рентгенограммы, полученные от бернессита из миоценовых и олигоценых отложений, наиболее четкие и сопоставимы с хорошо упорядоченным бернесситом из Карибского моря, описанным в работе [Greenslate, 1974]. Индексирование дифрактограмм показывает, что минерал характеризуется гексагональной ячейкой с параметрами: $a = 2,84$ и $c = 7,08\text{\AA}$.

Структурная формула исследованного бернессита имеет вид:



$7,5\text{\AA}$ бернессит (бернессит II). В изученных микроконкрециях среди марганцевых минералов была обнаружена еще одна – гидратированная

разновидность бернессита, отличающаяся от обычного периодом повторяемости вдоль нормали к слоям, равным $7,5\text{\AA}$. На дифрактограммах семи образцов, взятых с интервала глубин 50–500 см (полигон II, ст. 2483, трубка 39), присутствуют два очень четких рефлекса с d равным $7,08$ и $7,5\text{\AA}$, причем в образцах с горизонтов 215 и 260 см фаза $7,5\text{\AA}$ резко преобладает. Именно эти два образца исследовались очень тщательно и детально для минералогической идентификации $7,5\text{\AA}$ фазы методом микродифракции электронов, а также термической обработкой образца при 100°C , в результате которой рефлекс с $d = 7,5\text{\AA}$ исчезал, а с $d = 7,08\text{\AA}$ увеличивал интенсивность. При этом не появлялось никаких других, новых рефлексов, которые могли бы принадлежать иным фазам. Это дает основание считать, что после нагрева образца при 100°C происходит дегидратация $7,5\text{\AA}$ фазы и ее преобразование в $7,08\text{\AA}$ бернессит. Метод дифракции электронов определяет обе фазы ($7,08$ и $7,5\text{\AA}$) как бернесситовые. В условиях вакуума электронного микроскопа периодичность $7,5\text{\AA}$ фазы также уменьшается до $7,1\text{\AA}$.

$7,5\text{\AA}$ бернессит встречен только в миоценовых четвертичных глинах в ассоциации со всеми остальными гидроксидами марганца, кроме вернадита.

Бузерит I. Впервые природный бузерит из морских Fe-Mn-конкреций описан Р. Джованноли и П. Бюрки [Giovannoli, Burki, 1975]. Этот минерал можно рассматривать как еще более гидратированный

Таблица 1.4

Химический состав образцов марганцевых микроконкреций полигона II (ст. 2483), содержащих в качестве основного компонента бернессит

Компоненты, %	Трубка 39, гл. 160 см, Q (среднее из трех анализов)	Трубка 39, гл. 260 см, Q (среднее из пяти анализов)	Трубка 36, гл. 175 см, N ₂ (один анализ)	Трубка 13, гл. 355 см, N ₁ -P ₃ ³ (среднее из четырёх анализов)
SiO ₂	10,15	8,26	1,34	3,13
TiO ₂	1,51	1,84	0,43	0,64
Al ₂ O ₃	3,61	4,88	1,40	0,57
Fe ₂ O ₃	3,92	3,21	1,09	1,46
MnO ₂	51,21	38,11	74,89	68,62
MgO	3,82	4,82	6,29	7,12
CaO	1,34	1,39	0,82	0,52
Na ₂ O	0,94	0,74	0,06	1,90
K ₂ O	1,36	1,03	1,97	2,93
NiO	1,48	1,21	2,52	1,46
Сумма	79,34	65,49	90,81	88,35
H ₂ O (по разности)	20,66	34,51	9,19	11,65

Примечание. Суммарное железо и марганец пересчитаны на трех- и четырехвалентные формы, соответственно. Аналитик Г. В. Карпова

аналог бернессита. В природном состоянии бузерит характеризуется периодичностью, равной приблизительно 9,6–10,0 Å, тогда как в условиях вакуума она уменьшается за счет удаления межслоевой воды до 7,1 Å.

Бузерит встречен в четвертичных отложениях II полигона на ст. 39 и 36 в интервалах глубин 50–80 и 35–40 см, соответственно (см. рис. 1.9Б). Его присутствие считалось установленным, если на дифрактограмме образца обнаруживали рефлекс заметной интенсивности с $d = 10 \text{ Å}$, а по данным микродифракции определялся только бернессит (дифрактограммы образцов, прогретых при 100°C, также содержали только пик с $d = 7 \text{ Å}$).

Бузерит II. При изучении фазового состава микроконкреций с помощью просвечивающей электронной микроскопии обнаружена 10 Å марганцевая фаза, близкая по многим характеристикам охарактеризованному выше бузериту и поэтому названная "бузерит II" [Чухров и др., 1981]. Параметры элементарной ячейки минерала ($a = 2,84$, $c = 9,6 \text{ Å}$) практически такие же, как у бузерита I в естественно гидратированном состоянии. Однако в отличие от структуры бузерита I, которая в вакууме электронного микроскопа переходит в бернесситовую, структура бузерита II в аналогичных условиях не изменяется, т. е. положение базальных рефлексов на электронограммах соответствует целочисленной серии с $d(001) = 9,7 \text{ Å}$.

Бузерит II встречен только в четвертичных отложениях полигона II в ассоциации с бузеритом I, смешанослойным асболом-бузеритом, тодорокитом, асболом и обеими модификациями бернессита.

Асболаны. В течение длительного времени асболаны относились к группе вадов, которые объединяли землистые выделения различных минералов из группы гипергенных оксидов марганца. Их рентгеновская дифракционная картина, как правило, содержит очень небольшое число относительно слабых и размытых рефлексов, которые не позволяли сделать сколько-нибудь однозначных выводов о структуре минерала.

В целом рентгеновская дифракционная картина асболов очень близка к дифрактограммам бузерита и плохо окристаллизованного тодорокита, и поэтому на ее основе надежная диагностика этих минералов невозможна.

Единственным надежным методом, который позволяет выявлять асболаны даже в смеси с другими минералами, является микродифракция электронов, особенно эффективная в сочетании с энергодисперсионным анализом. Наличие на электронограмме, отвечающей плоскости (001) части-

цы, двух систем, расположенных по гексагональному закону и одинаково ориентированных сеток рефлексов hko при единой серии базальных отражений 001 с $d(001) = 9,3 \text{ Å}$, являются теми четкими дифракционными критериями, позволяющими отнести исследуемый объект к асболом. Данные о составе частицы, полученные с помощью энергодисперсионного анализа, дают возможность уточнить ее принадлежность к той или иной минеральной разновидности [Дриц и др., 1985].

В составе микроконкреций асболом встречается редко. Он отмечен и на I, и на II полигонах только в плейстоценовых отложениях. Ассоциирует со всеми описываемыми марганцевыми минералами.

Смешанослойные минералы асболом-бузерит. В структуре этих минералов в разных соотношениях чередуются асболомные и бузеритовые пакеты.

Поскольку в естественном состоянии асболомные и бузеритовые пакеты имеют практически одинаковую высоту, их сосуществование в микрокристаллах не нарушает целочисленности серий базальных отражений с $d(001) = 9,7\text{--}10 \text{ Å}$. Однако в условиях вакуума или после прогрева образца бузеритовые пакеты сжимаются до 7,1 Å, тогда как толщина асболомной составляющей остается без изменений. Это приводит к чередованию в структуре пакетов разной высоты – 7,1 Å (бернесситовых) и 9,4 Å (асболомных), что проявляется на дифракционных картинах смещением первого базального рефлекса в область больших углов θ , нарушающих целочисленность в позициях базальных рефлексов.

Смешанослойный асболом-бузерит распространен в плейстоценовых и в верхних частях плиоценовых отложений. В глинах нижних интервалов плиоцена встречается спорадически и полностью отсутствует в осадках миоцена и олигоцена. Присутствует в ассоциации со всеми найденными марганцевыми минералами.

Тодорокит. Этот минерал часто встречается в Fe-Mn конкрециях в тонкодисперсном и плохо окристаллизованном состоянии, что затрудняет его диагностику методами рентгеноструктурного анализа. Особенно сложно выделить этот минерал по рентгеновским дифракционным данным при анализе поликомпонентных образцов. Вместе с тем, структура этого минерала резко отличается от всех рассмотренных выше оксидов марганца тем, что она является не слоистой, а туннельной [Чухров и др., 1978; 1981].

В изученном районе максимальное количество тодорокита наблюдается в микроконкрециях, отобранных из осадков граничной зоны плейстоцен-плиоцена на полигоне II. Минерал, как правило,

плохо окристаллизован, но имеет характерную микродифракционную картину с обычным для тодорокита параметром $a = 9,75\text{\AA}$. Присутствует в ассоциации со всеми отмеченными марганцевыми минералами.

Вернадит. Как известно, структурно-неупорядоченный вернадит ($\delta\text{-MnO}_2$) – основной и наиболее распространенный минерал макроконкреций. Однако для микроконкреций изучаемого района он в значительных количествах отмечен только в современных отложениях поверхностной зоны осадка в непосредственном контакте с придонной водой, реже встречается в четвертичных отложениях и единичные находки сделаны в плиоцен-олигоценовых осадках (см. рис 1.9А, Б). На дифрактограммах вернадит фиксируется по рефлексам с d , равным $2,42$ и $1,4\text{\AA}$, которые в нашем случае, однако, не являются достаточно четким диагностическим признаком, так как присущи и другим найденным марганцевым минералам; можно отметить лишь значительное увеличение их интенсивности в тех случаях, когда в препаратах для просвечивающего электронного микроскопа частицы вернадита встречаются часто. По картинам дифракции электронов, на которых фиксируется также рефлекс с $d = 2,2\text{\AA}$ [Чухров и др., 1981], для вернадита определены параметры: $a_0 = 2,83$, $c_0 = 4,7\text{\AA}$. Минерал характеризуется формулой:

$\text{MnO}_2 \cdot m(\text{R}_2\text{O}, \text{RO}, \text{R}_2\text{O}_3)$, где R – катионы K, Na, Ca, Fe и др.

Основным марганцевым минералом, с которым ассоциирует вернадит, является бернессит. Реже вернадит встречается с бузеритом II и смешанослойным асболом-бузеритом. В одном случае в осадках полигона I наблюдается его сосуществование с асболом.

Положение марганцевых минералов в разрезе. Наиболее детальные минералогические исследования проведены нами в пределах полигона II. Были выбраны четыре позиции (см. рис 1.9Б), сводный разрез осадков в которых охватывает возрастной интервал от верхнего олигоцена до настоящего времени и характеризуется сменой (снизу вверх) кремнистых осадков глинистыми. Самые верхние части разреза – современные диатомовые и радиолариевые глинистые илы. Положение в этом разрезе минералов марганца показано на рис. 1.10, а их ассоциации приведены в табл. 1.5.

Современные (поверхностные, горизонт 0–2 см) полужидкие илы содержат только вернадит и бернессит. Количество вернадита резко уменьшается по мере уплотнения осадка и уже на глубине 10 см от поверхности практически сходит на нет. Это соответствует возрасту $< 0,7$ млн лет. Количество бернессита в этом глубинном и возрастном интервалах также падает, однако совсем он не исчезает и

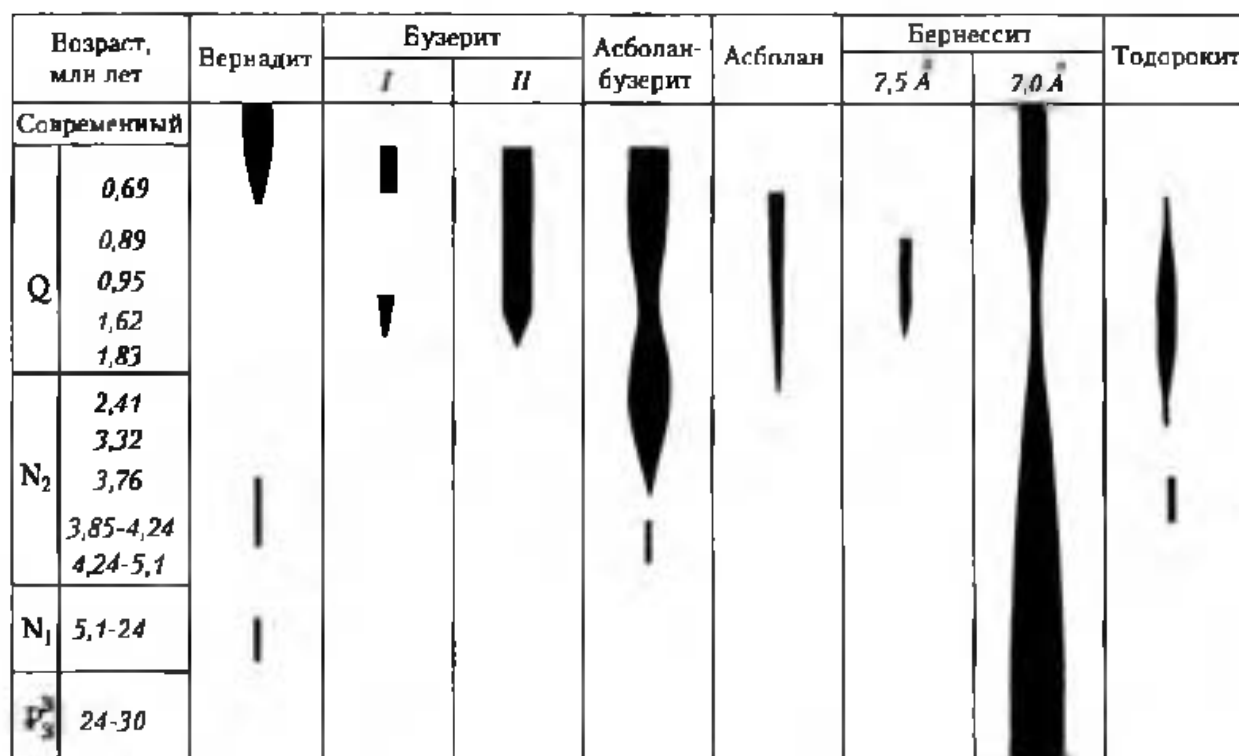


Рис 1.10. Схема распределения минералов марганца в разновозрастных осадках полигона II. Увеличение содержания бернессита в поверхностной части осадка объясняется прямым переходом вернадита в бернессит и – формированием зональных (максимум 3 зоны) микроконкреций, внутренняя часть которых представлена вернадитом, а внешняя – бернесситом

Ассоциации Мп-минералов в микроконкрециях полигона II

Литологический состав		Возраст, млн лет		Ассоциации Мп-минералов
Кремнисто-глинистый ил		Современный		Вернадит + бернессит
Глина	миопелагическая, обогащенная радиоляриями	Q	0,7–0,9	Бузерит + асболан-бузерит + бернессит + (тодорокит + асболан)*
			0,9–1,6	Тодорокит + бузерит + (асболан-бузерит + бернессит + асболан)
	миопелагическая	N ₂	1,6–2,0	Асболан-бузерит + тодорокит + (бернессит + асболан)
			2,0–2,5	Асболан-бузерит + бернессит (тодорокит)
			2,5–3,5	Бернессит + (асболан-бузерит)
			3,5–5,1	Бернессит + (асболан-бузерит + тодорокит + вернадит)
эвпелагическая				
Глинисто-кремнистые и кремнисто-глинистые осадки		N ₁	5,1–24	Бернессит + (вернадит)
		P ₃ ³	24–30	Бернессит

Примечание * В скобках приведены минералы, которые для данного горизонта можно рассматривать как акцессорные

продолжает встречаться в подстилающих плейстоценовых глинистых радиоляритах и радиоляритовых глинах, которые содержат весь набор обнаруженных марганцевых минералов. В распределении последних намечаются следующие закономерности.

Отложения возрастного интервала 0,69–0,89 млн лет содержат в основном бузерит, асболан-бузерит и бернессит; в отложениях старше 0,89 млн лет и до конца плейстоцена (1,8 млн лет) количество бернессита резко уменьшается, а бузерит исчезает полностью. Им на смену приходят тодорокит и асболан (см. рис. 1.9Б и В), последний присутствует в незначительном количестве и к концу плейстоцена также пропадает. Осадки возрастного интервала 0,89–1,62 млн лет являются самыми разнообразными по содержанию марганцевых минералов, так как в них помимо перечисленных фаз присутствует еще и 7,5-Å бернессит.

В миопелагических плейстоценовых глинах преобладающей является ассоциация из трех минералов: смешанослойного асболан-бузерита, тодорокита и бернессита. Количество бернессита, начиная с верхов плиоцена, постепенно нарастает, и в эвпелагических глинах нижнего плиоцена он становится основным марганцевым минералом. Тодорокит и смешанослойный асболан-бузерит в низах плиоцена исчезают, но здесь спорадически появляется вернадит, единичные находки которого отмечаются и в кремнистых осадках миоцена.

В древних глинистых радиоляритах верхнего олигоцена марганцевые микроконкреции состоят исключительно из бернессита (см. табл. 1.5 и рис. 1.9Б и В).

Приведенный фактический материал свидетельствует о том, что в разновозрастных осадках минеральный состав марганцевых микроконкреций неодинаков, и по мере увеличения возраста одна минеральная ассоциация сменяется другой. Эти переходы в пределах единичных микроконкреций осуществляются на фоне нивелирования в них зон разного состава. Такое преобразование контролируется, в частности, исходным распределением химических компонентов на затравке микроконкреции или как следствие этого, исходным минеральным составом. Нам удалось установить, что периферические зоны в относительно молодых (возраст 1,8 млн лет) микроконкрециях состоят из бернессита. Состав центральных зон более сложный. Наряду марганцем в них отмечается повышенное содержание Fe, Ti, Ni, Al, Mg, Ca и особенно H₂O. Если предположить, что разность между 100% и суммой окислов в процентах, определенной микрозондовым анализом, равна содержанию воды, то в центральных зонах ее концентрация на 10, а иногда и на 20% выше, чем в периферических (табл. 1.6). Таким образом, с учетом количественного преобладания Мп над всеми остальными компонентами можно утверждать, что центральные зоны по сравнению с периферическими сложены более водонасыщенными и более гетерогенными в отношении катионного состава разностями марганцевых минералов. Удаление воды и примесных катионов из внутренних зон, возможно, один из факторов, приводящих с течением геологического времени к гомогенизации состава микроконкреций.

В разновозрастных осадках полигона II смену ассоциаций марганцевых минералов можно выра-

Таблица 1.6

Химический состав отдельных зон микроконкреции

Компоненты, %	Зона	
	периферическая	центральная
SiO ₂	0,83	10,49
TiO ₂	0,65	1,56
Al ₂ O ₃	0,46	6,60
Fe ₂ O ₃	1,43	8,69
MnO	72,53	37,48
MgO	6,70	7,33
CaO	0,84	2,08
Na ₂ O	0,22	0,17
K ₂ O	2,47	0,79
NiO	1,68	3,23
Сумма	87,81	78,42

зить схемой: вернадит+бернессит → бузерит+асболан-бузерит → асболан-бузерит + тодорокит + (асболан) → асболан-бузерит + бернессит → бернессит.

Как видно из рис. 1.10, практически полная структурная гомогенизация Mn-минералов заканчивается к возрасту ~4 млн лет.

Схема, установленная для полигона II, подтверждается и в разновозрастных осадках полигона I. Здесь картина несколько проще: вернадит+асболан-бузерит + асболан + (тодорокит) → вернадит+асболан-бузерит+бернессит → бернессит.

Таким образом, в пределах двух относительно равнинных конкреционных полей минеральный состав микроконкреций и характер распределения Mn-минералов по разрезу сходны и зависят не столько от глубины отбора образца и литологического состава вмещающего осадка, сколько от геологического возраста последнего. Молодые отложения характеризуются большим набором Mn-минералов, формирующих микроконкреции. Число отдельных минеральных видов уменьшается с увеличением возраста вмещающего осадка – наиболее древние отложения содержат только бернессит. Это обстоятельство делает правомочным вывод о диагенетической перестройке одних форм марганцевых минералов в другие в процессе временного старения осадка.

Обнаруженная тенденция к уменьшению количества минеральных видов Mn по мере увеличения возраста осадка проявляется не всегда. Таким исключением является ст. 2492 полигона III (см. рис 1.9В). Здесь по всей глубине осадочной толщи в составе микроконкреций резко преобладает бернессит (по данным метода микродифракции электронов в сочетании, с микронзондовым анализом – его Ni-разно-

видность), только в верхних горизонтах отмечается незначительное содержание 10А-х марганцевых минералов. Возраст осадков в этой колонке не удалось установить, однако можно предполагать, что в этом районе (разлом Клариян) диагенез осадка происходил ускоренно в условиях иной тепловой обстановки, чем на полигонах I и II. По замерам В.И.Падучих непосредственно в 28-м рейсе НИС "Дмитрий Менделеев", величина теплового потока в осевой части разлома Клариян составляет 14 Вт/м², а в южном борту – 64 Вт/м². По мнению Е.Н.Меланхолиной и В.И.Падучих, такие сильные вариации значений теплового потока в данном районе могут объясняться наличием здесь вулканической или газогидротермальной деятельности.

Можно полагать, что и в пределах I и II полигона условия (тепловая обстановка, количество приносимого материала, в частности рудных компонентов) в период олигоцена до настоящего времени изменялись. Об этом свидетельствуют, например, количественно неоднородное распределение микроконкреций в осадках и присутствие в их составе такого минерала, как тодорокит. Если проводить аналогию с континентальными месторождениями, то формирование туннельных структур тодорокита в микроконкрециях исследованного нами района могло происходить в условиях более высоких температур, чем необходимо для образования гидроксидов марганца со слоистой структурой. Последнее утверждение следует, однако, рассматривать только как гипотезу, которая еще нуждается в более надежном обосновании.

На состав марганцевых минералов в процессе диагенеза осадков, по-видимому, влияют и локальные изменения их электрохимических и кислотно-щелочных свойств, например, возможность формирования некомпенсированных по заряду комплексов на поверхностях растворяющихся скелетов радиоларий или локальное подкисление среды при формировании в этом процессе ортокремниевой кислоты.

На состав марганцевых минералов может оказывать влияние и такой фактор, как деятельность бентосных организмов. В частности, на ст. 2483 (трубка 39) осадки с горизонтов 183–245 см характеризуются обилием расплывчатых ходов илоедов, при этом осадки с горизонтов 184–190 и 200–210 см полностью состоят из материала, сходного со светлыми оторочками ходов илоедов. Именно в пределах этих глубин в микроконкрециях отмечается повышенное (по сравнению с другими горизонтами в данной колонке) содержание 7,5 и 7,08А бернесситов. Это можно объяснить следующими причинами: а) ускоренным диагенезом в связи с повышенным содержанием органического углерода;

Изменение пористости глубоководных осадков Атлантического океана в зависимости от глубины их погружения (по А.Г.Коссовской и др., 1975)

Глубина, м	Пористость осадка, %
60	70-60
198-457	50-45
762	43-40
750-800	25-20

б) изменением под действием микроорганизмов фильтрационных свойств осадка и в связи с этим состава иловых и поровых вод в нем и др.

Отмеченные закономерности с позиций кристаллического строения марганцевых минералов были детально проанализированы В.А.Дрицем [Дриц и др., 1985]. В.А.Дриц показывает, что направление постседиментационных преобразований структур идет от более гидратированных форм к менее гидратированным. Как и в случае глинистых минералов, условием, благоприятствующим фазовым превращениям марганцевых минералов, является то, что основу большинства из них составляет совокупность октаэдрических Mn^{+4} -слоев. Удаление части межслоевой воды приводит к фазовому превращению бузерита I в бернессит II. Окисление межслоевых катионов марганца до трехвалентного состояния также приводит к уменьшению высоты межслоев и превращению бернессита II в бернессит I. Из данных лабораторных исследований известно, что бузерит может возникнуть в результате окисления аморфных оксидов марганца или вернадита в щелочных водных растворах при достаточно низких температурах, характерных для морской воды. Старение осадка, его уплотнение при параллельном увеличении степени окисленности марганца – условия, возможно, достаточные как для непосредственного перехода бузерита в бернессит I, так и через промежуточную фазу бернессит II.

Структурные переходы между бузеритами и асболанами В.А.Дриц сравнивает со структурными преобразованиями смектитов в хлориты. В бузеритах и асболамах основу структур составляют октаэдрические Mn^{+4} -слои, между которыми располагаются либо катионы Mn^{+2} , Mn^{+3} , Са и молекулы H_2O (бузериты), либо гидроксидные слои идеального состава $Mn(OH)_2$. В этих условиях при определенной концентрации в среде катионов Mn^{2+} и pH среды в межслоях бузерита возможно образование островковых слоев $Mn(OH)_2$, т.е. превращение бузерита в асболан. Этот процесс, как и в случае слоистых силикатов, в зависимости от конкретных условий может протекать через серию неупорядоченных смешанослойных фаз бузерит-асболан. И, наконец, теоретически возможно структурное преобразование асболана в бернессит. Для этого необходимо, чтобы внутри структуры асболана гидроксидные слои $Mn(OH)_2$ трансформировались в слои MnO_2 .

Таким образом, с кристаллохимических позиций при диагенетических преобразованиях осадков вполне вероятны трансформации по типу: вернадит → бузерит → (+бернессит II) → бер-

нессит I; бузерит → смешанослойные фазы бузерит-асболан → асболан; асболан → бернессит. В то же время при соответствующих условиях каждая из этих фаз может кристаллизоваться самостоятельно.

Что касается трансформаций вмещающего глинистого материала пелагических глин, то, как показано А.Г.Коссовской, в глубоководном осадке они (трансформации) отличаются от таковых для глин в мелководных бассейнах. В условиях большого давления на осадок столба океанической воды (свыше 0,5 кбар) быстрого отжимания поровых вод и уплотнения осадка не происходит, высокие влажность и пористость глин сохраняются длительное время (табл. 1.7). Вниз по разрезу отмечается лишь увеличение степени кристаллическости глинистых минералов [Коссовская и др., 1975].

Полученные нами материалы дают основания полагать, что за период – 30 млн лет в 5–7-метровой толще пелагических глин происходила диагенетическая трансформация заключенных в ней гидроксидов марганца. Так же как и в ряду слоистых силикатов, трансформации осуществляются путем уплотнения кристаллических структур благодаря удалению из них межслоевой воды и путем образования смешанослойных соединений, стабильно существующих в узком диапазоне физико-химических условий. Кристаллические структуры гидроксидов марганца уже на глубине 5–7 м достигают стабильности. Возможно, давления 5 м осадка достаточно, чтобы удалить воду из структуры гидроксида, но нам представляется, что возраст (а не повышение давления с глубиной) играет главную роль в уплотнении осадка. Это подтверждается еще и тем, что в аналогичной по мощности толще (~5 м) осадков четвертичного и плиоценового возраста наблюдаются все разновидности гидроксидов марганца, при подчиненном количестве бернессита. Таким образом, в каком-то смысле гидроксиды марганца достигают стадии глубокого диагенеза уже на первых метрах уплотненного осадка. Аутигенные глинистые минералы на этом уровне еще только зарождаются.

Начальные стадии образования вторичных минералов

При диа-, катагенетических преобразованиях пород большая часть вторичных минералов образуется путем изменения первичных структур при потере ими воды и других элементов, имеющих слабые связи с основным каркасом минерала. Такие превращения могут осуществляться через ряд промежуточных фаз. Особенно эти явления характерны для кристаллических образований (филлосиликаты, гидроксиды Mn , цеолиты), в которых вода и слабо связанные катионы могут достаточно легко покидать материнские структуры, не разрушая их полностью. Но не меньшее значение имеют и первичные структурно-неупорядоченные фазы, которые уже на самых начальных стадиях осадкообразования стремятся к преобразованию в собственно кристаллические структуры. Эти переходы могут осуществляться как путем перекристаллизации при частичном или полном растворении первичной фазы, так и при ее перестройке благодаря внутрикристаллическому упорядочению или под влиянием диффузионных перераспределений элементов. Для формирования многих вторичных алюмосиликатов такими первично неупорядоченными образованиями являются разновидности водонасыщенного кремнезема — опалы и вулканические стекла. Часто именно они, попадая в зону седиментации и становясь неустойчивыми в ее пределах, дают начало всей цепочке последующих диа-, катагенетических превращений. В условиях нормального теплового потока и в отсутствии экстремальных климатических факторов наиболее агрессивной постседиментационной обстановкой для $SiO_2 \cdot nH_2O$ является обстановка океанического дна. Поэтому в океанических осадках значительно легче найти объекты для демонстрации начальных стадий вторичного аутигенного минералообразования. Выяснение путей, по кото-

рым биогенный и абиогенный кремнезем может превращаться в силикатные и алюмосиликатные минералы для диа-, катагенетических построений не является праздным вопросом. В качестве примера можно привести не утихающую дискуссию о генезисе цеолитов на Русской платформе. Диапазон мнений о том, как цеолиты образуются в данном районе, широк: а) непосредственной садкой из раствора, б) замещением биогенного опала, в) раскристаллизацией кремневого геля, г) развитием по вулканическому стеклу. Только знание закономерностей развития цеолитов на начальных стадиях процесса цеолитообразования может дать исчерпывающий ответ в пользу одного или нескольких из этих предположений. Это же относится и к другим новообразованным минералам, в том числе и к смектитам.

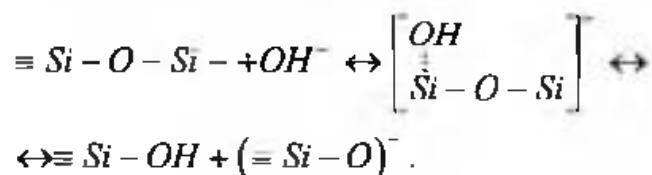
Роль биогенного кремнезема в формировании вторичных минералов

Хорошо известно, что начальной формой биогенного кремнезема в захороненных остатках радиолярий, диатомей, губок является структурно неупорядоченный опал. Погруженные на дно океана скелеты радиолярий, по нашим данным, содержат SiO_2 — 82–85% (микронзондовый анализ) и H_2O — 17,5% (термический анализ).

По определению Ф. В. Чухрова [1955], опал является твердым кремневым гидрогелем, содержание воды в котором может достигать 21% и более. Характерной особенностью геля кремнезема является его способность к адсорбции катионов [Каргин, 1939, Чухров, 1955]. В. А. Каргин, изучая адсорбцию электролитов на кремнекислоте, полоторных окислах и их смешанных гелях, показал,

что при pH=8 и более гель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ способен на поверхностные обменные реакции, которые сопровождаются образованием силикатов и кислот, соответствующих анионам вводимой соли. Следовательно, еще в 1939 г. теоретически и экспериментально было дано обоснование возможности аутигенного формирования силикатных минеральных фаз при взаимодействии водонасыщенного кремневого осадка с окружающей минерализованной водной средой.

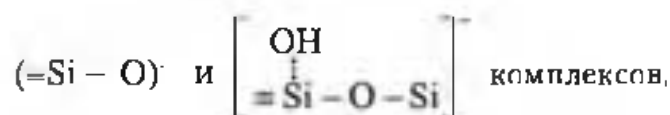
В более поздних работах [Чертов, 1968; Мицук, 1972, 1974, 1978; Baumann, 1955 и др.] был детально изучен процесс и механизм растворения кремнезема. Установлено, что этот процесс является каталитическим и в нейтральных и щелочных областях ускоряется ионами $(\text{OH})^-$. В.И.Чертов [1968] и Б.М.Мицук [1972, 1974, 1978] показали, что растворение кремнезема в щелочной среде протекает с образованием промежуточного соединения пяти координационного кремния по схеме:



Б.М. Мицук [1978] заключает, что образующиеся при этой реакции комплексы являются непрочными и быстро распадаются с образованием конечных продуктов. Возникающие при этом анионы $(\equiv \text{Si} - \text{O})^-$ в зависимости от pH, природы и состояния среды будут в различной степени выводиться из реакции, регулируя тем самым скорость процесса растворения.

Растворение кремнезема в условиях океанического дна – процесс существующий и фиксируемый не только непосредственными наблюдениями [Плюснина, Левитан, 1975], но и изменениями содержания кремния в иловых водах. О.В.Шишкина [1979] показала, что концентрация кремния в иловых водах, как в поверхностной зоне, так и в глубинных частях осадка, прежде всего, зависит от количества и состава содержащегося в осадках кремнистого материала. Ею установлено, что концентрация кремния в иловых водах Тихого океана в диатомовых и радиоляриевых илах, а также в прослоях, обогащенных вулканическим стеклом, достигает 28 мг/кг, уменьшаясь в известковых осадках до 3 мг/кг, т.е. в кремнистых осадках фиксируется накопление растворенного кремния. По данным Н.М.Страхова [1979], этот кремний не выносится из зоны аутигенного минералообразования вследствие меньшей скорости диффузии кремния по сравнению со скоростью

растворения SiO_2 , а также постепенного затухания диффузии с течением геологического времени из-за перекрытия донного (исходного) слоя кремнистых осадков новым. В реальном радиолярите в связи с тем, что скорость растворения отдельных скелетов их внутренних и внешних частей и обломков неодинакова [Лисицын, 1970], в каждом конкретном точечном участке осадка (как в твердой фазе, так и в иловой воде) содержание кремния будет различным. Если учесть, что процесс растворения SiO_2 идет через промежуточные комплексы, то различным будет и их содержание. Логично предположить, что вблизи радиоляриевых скелетов и внутри них будет происходить накопление отрицательно заряженных



способных компенсировать свой отрицательный заряд присоединением катионов. Формирование при этом устойчивых в данных условиях силикатов и алюмосиликатов вполне допустимо и реально.

Среди опубликованных работ, посвященных минеральным преобразованиям, происходящим при взаимодействии кремневых каркасов захороненных морских организмов с окружающей водой и на границе твердая фаза – вода, одной из первых была статья Дж. Левина [Lewin, 1961]. Дж. Левин, экспериментально изучая растворение панцирей диатомей, показал, что в условиях, приближенных к условиям дна океана (pH раствора – 6, температура +6°C), из 20 мл диатомовой суспензии (общий объем раствора 125 мл) за 20 дней выделяется 40 мг/л Si, или 85 мг/л SiO_2 . Скорость растворения заметно замедляется при добавлении в раствор Al, Fe, Be, Cd, Y, так как указанные элементы способны сорбироваться поверхностным слоем стенок диатомей. Таким образом, создаются условия для образования водных низкотемпературных кремнистых, алюмокремнистых, железокремнистых минералов¹ не только в поровых пространствах, но и непосредственно на растворяющихся поверхностях кремневых организмов. Это подтверждено экспериментальными работами Р. Волласта с соавторами [Wollast et al., 1968] и С. Чириста с соавторами [Chirist et al., 1973], которые показали, что в условиях, благоприятных для адсорбции Mg^{2+} , количество ра-

¹Теоретически поля устойчивости этих минералов в зависимости от активности в морской воде H^+ , SiO и растворенных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ были рассчитаны Х. Хелгесоном и Р. Маккензи [Helgeson, Mackenzie, 1970]

створенного кремния контролирует образование такого минерала, как сепиолит.

Дж. Гринслейт [Greenslate, 1974] указывал, что в районе радиоляриевого пояса Тихого океана первые зарождающиеся скопления марганца наблюдаются в микрокавернах обломков скелетов планктонных организмов, особенно в остатках панцирей диатомей. Он не обсуждал в деталях генезис Fe-Mn микроконкреций, однако не исключал возможности садки марганца благодаря деятельности бактерий, заселяющих остатки диатомей и радиолярий, спустившихся на дно.

С 1979 по 1981 г. вышел ряд работ В. Марчига с соавторами [Marchig et al., 1979; Marchig, Gundlach, 1979, 1981], посвященных изучению микроконкреций собранных судном "Valdivia" в осадках центральной части Тихого океана. В. Марчиг с соавторами показали, что основная часть микроконкреций представляет собой псевдоморфозы железа и марганца по опаловым скелетам радиолярий. Приводятся превосходные электронно-микроскопические снимки и рентгеновские спектры Fe-Mn новообразований, развивающихся по опаловым скелетам радиолярий. Отсняты также опаловые каркасы скелетов радиолярий, превращенных при диагенезе в цеолиты и другие силикаты. Авторы пришли к выводу о том, что при диагенезе радиоляриевого осадка начальной стадией формирования микроконкреций является аутигенное образование смектитов и цеолитов во внутренних частях радиоляриевых скелетов, а затем их внешний каркас покрывается коркой гидроксида Fe и Mn. Делается вывод о том, что в результате диагенеза радиоляриевых осадков возникают две группы минеральных новообразований: 1) Fe-Mn гидроксиды, образующие псевдоморфозы по поверхности радиоляриевых скелетов; и 2) силикаты, формирующие минеральные ассоциации во внутренних полостях скелетов.

Fe-Mn микроконкреции. Нами в Северо-Восточной котловине Тихого океана (см. рис. 1.9 А, Б) была собрана коллекция (на двух полигонах отобрано 82 пробы) микроконкреций. Они представляют собой округлые непрозрачные образования черного цвета, часто гладкие и блестящие, плотные, но иногда землистые, рыхлые. Последние преобладают в поверхностных слоях и в молодых (четвертичных) отложениях. Редко встречаются гроздевидные сростки микроконкреций. На поперечных срезах микроконкреций даже под биноклем видно их зональное строение: внутренняя часть — рыхлая коричневая, внешняя — плотная, черная, блестящая. В большинстве микроконкреций между внутренней и внешней зонами наблю-

даются "островки" остатков опаловых скелетов радиолярий. Иногда радиоляриевый скелет внутри микроконкреции бывает полностью сохранен.

Концентрическое распределение рудных компонентов внутри и вне кремневых остатков радиолярий привело к необходимости более детального изучения строения как микроконкреций в целом, так и отдельных их зон, особенно участков, граничных с биогенным опалом. На рисунке 1.11 приведены фотографии некоторых микроконкреций, сделанные в отраженных электронах на микроанализаторе "Камебакс". Видно, что во всех случаях зональность в строении микроконкреций обусловлена неравномерным распределением отдельных химических элементов, при этом промежуточная зона, как правило, обогащена кремнием и сохраняет ячеистую структуру исходного скелета радиолярии.

Рассмотрим начальные стадии формирования микроконкреций. На рисунке (ряд 1) показаны скелеты радиолярий: а) визуально неизменный, состоящий из бесцветного прозрачного опала с показателем преломления $N = 1,460$; б) с внешним опаловым каркасом, участками полностью сохранившимся, а местами преобразованным в желтовато-белый аморфный агрегат разной плотности ($N = 1,440$); в) полностью измененный до желтого аморфного агрегата. Съемка в отраженных электронах показывает, что участком, совершенно сохранившим исходный состав, является часть внешнего каркаса зерна "б" (анализ 1, таблица 1.8). Даже кажущийся под биноклем неизменным скелет зерна "а" находится в начальной стадии растворения, которая фиксируется по неравномерному распределению кремния (см. рис. 1.11, ряд 1, зерно "а"). Видно, что нерастворенные участки скелета перемежаются с участками, содержащими значительно меньшее количество кремния. При этом каркас как бы расплывается и кремнием обогащаются его внутренние зоны. К этим же внутренним зонам приурочены повышенные концентрации таких элементов, как Al, Fe, Mg, K, Ca. В участке зерна "б", где растворение первичного опала значительно, содержание этих компонентов уже достигает нескольких процентов ($10,60 - Al_2O_3$; $2,17 - Fe_2O_3$; $1,63 - MgO$; $0,90 - K_2O$ и т. д.; см. анализ 2, табл. 1.8). Основным же компонентом, слагающим внутреннюю полость растворяющегося скелета, является кремнезем ($21,84\% SiO_2$).

В остатках радиолярии с полностью растворенным скелетом (зерно "в") в его пределах остается $31-37\% SiO_2$ и накапливается $6,14\% Al_2O_3$; $13,00\% Fe_2O_3$; $3,86\% MgO$; $1,68\% K_2O$ и т. д. (см. табл. 1.8, анализ 3), т.е. захороненные опаловые скелеты радиолярий не растворяются бесследно,

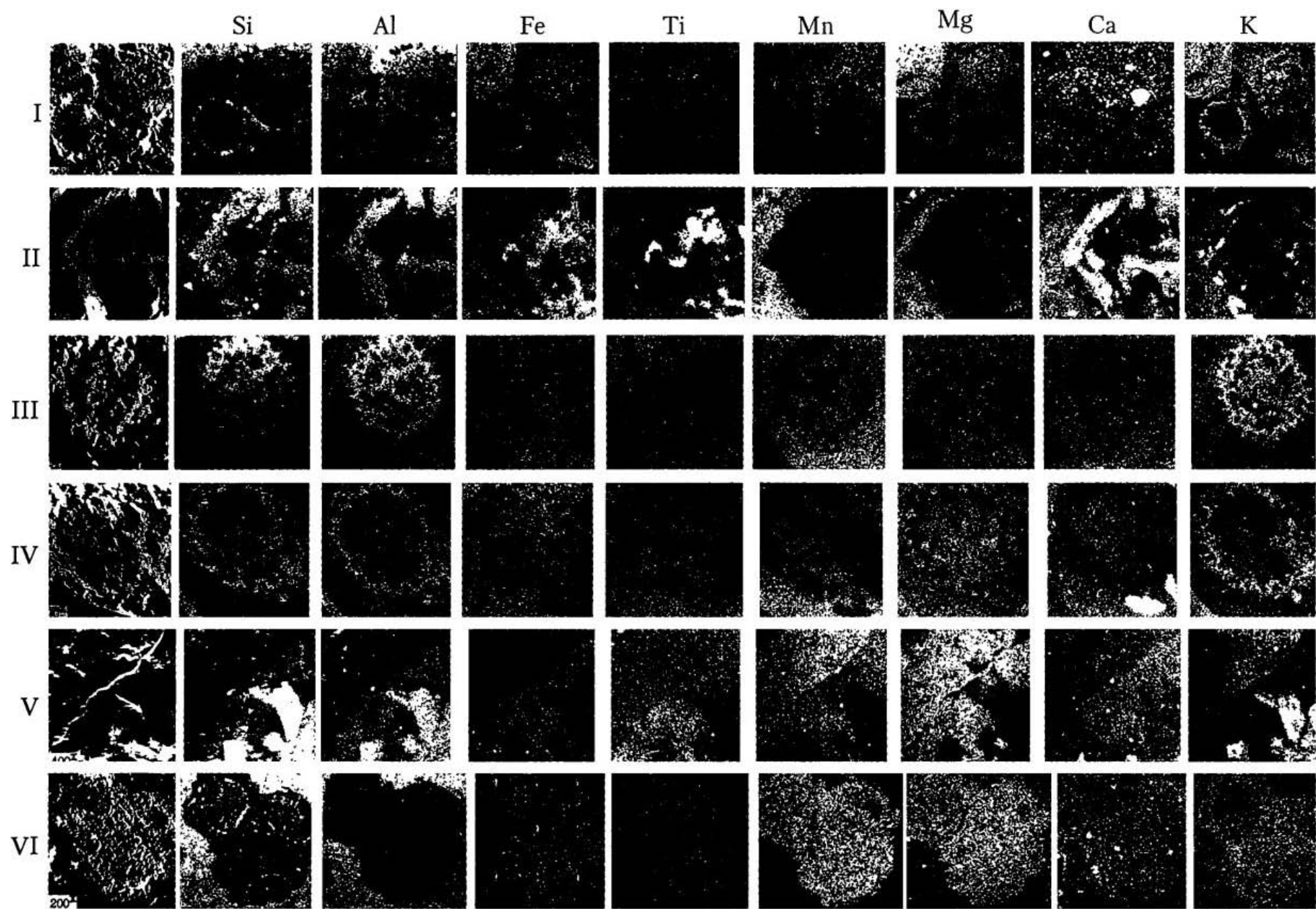


Рис. 1.11. Состав и строение внутренних зон микроконкреций Северо-Восточной котловины Тихого океана
По данным съемки комплекса химических элементов на микроанализаторе "Камебакс"

Химический состав микроконкреций (полигон 1, станция 2474–27, горизонт 315–320 см), мас. %

№ зерна	Зона	№ анализа	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	NiO	Сумма
IA	Опаловый скелет		81,90	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,05	Не опр.	82,20
IB	Внешняя	1	85,01	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,08	0,05	- » -	85,26
	Внутренняя	2	21,84	0,29	10,60	2,17	4,07	1,63	0,98	0,97	0,91	- » -	43,46
IV	Внутренняя	3	37,38	0,20	6,14	13,00	0,30	3,86	0,15	0,36	1,68	- » -	63,07
	Внутренняя		31,51	0,12	4,58	10,68	0,70	3,75	0,15	0,17	1,52	- » -	53,20
III	Внешняя	4	0,76	0,68	0,22	1,48	71,53	5,96	0,45	1,57	2,78	1,57	87,00
	Внутренняя	5	29,71	0,26	5,24	15,52	8,20	3,82	1,29	0,41	1,94	0,00	66,39
	Внутренняя	6	37,55	0,46	6,02	12,46	2,02	4,44	0,95	0,38	2,01	0,00	66,27
IV	Внешняя	7	0,50	0,58	0,09	1,25	73,03	6,50	0,35	1,36	2,36	1,66	89,68
	Промежуточная	8	43,49	0,00	0,11	0,00	0,95	0,12	0,00	0,06	0,07	0,00	44,80
	Внутренняя	9	4,77	0,57	0,08	1,85	63,30	4,88	0,30	0,33	0,92	0,97	78,70
	Внутренняя	10	5,96	0,42	1,54	2,26	60,31	5,54	0,37	0,33	0,89	0,94	78,56
V	Внешняя	11	0,83	0,65	0,46	1,43	72,53	6,70	0,84	0,22	2,47	1,68	87,81
	Промежуточная	12	10,49	1,56	6,60	8,69	37,48	7,33	2,08	0,17	0,79	3,23	78,45

Примечание. Содержания железа и марганца пересчитаны на формы Fe₂O₃ и MnO₂. Анализы сделаны на электрозондовом микроанализаторе «Камека»

а переходят в новое качество, теряя часть исходного кремнезема и накапливая ряд элементов, не свойственных первичному опалу. Формирование при этом силикатных и алюмосиликатных минеральных фаз вполне возможно.

Полное растворение и перекристаллизация опаловых биогенных остатков происходит не всегда. На рис. 1.11, ряд II показан случай, когда остатки опалового скелета, хорошо видные на снимке по распределению кремния, как бы бронируются марганцевой коркой. Порядок преобразования опалового каркаса здесь близок к описанному для ряда I: повышенные концентрации Si, Al, K приурочены к контурам самого скелета; Fe, Ti обогащают его внутренние, а Mg и Mn – внешние части. Таким образом, в распределении химических элементов в данной микроконкреции наблюдается четкая микрizonaльность: внутренняя зона – Fe, Ti (с подчиненным содержанием других элементов) переходит в промежуточную зону, обогащенную Si, Al, K, и далее сменяется внешней Mn-, Mg-оторочкой. Конфигурация этих зон подчинена контурам исходного скелета. Характеризовать химический состав внутренней и внешней зон микроконкреций такого типа могут анализы 4, 5, 6 в табл. 1.8. Разные места внутренней зоны содержат 29 и 37% SiO_2 , 15 и 12% Fe_2O_3 , при количестве MnO_2 всего 8 и 2%, в то время как внешняя зона практически чисто марганцевая, %: MnO_2 – 71, Fe_2O_3 – 1,48, SiO_2 – 0,76.

В отдельных микроконкрециях марганцем могут быть обогащены и внутренние зоны (см. рис. 1.11, ряды III, IV), но при этом контур исходного скелета радиоларии, как и в предыдущих случаях, по-прежнему сохраняется и образует промежуточную зону, обогащенную Si, Al, K. Примером состава микроконкреций такого типа могут быть анализы 7–10 (см. табл. 1.8). Здесь содержание MnO_2 во внутренней зоне достигает 60–63%, а во внешней – 75%. Для промежуточной зоны анализировался участок, максимально обогащенный кремнеземом (43,5% SiO_2). Низкая сумма анализа (45%) является, по нашему мнению, не ошибкой, а свидетельством растворения исходного кремнезема и формированием на его основе кремневого геля с высоким содержанием воды. Но даже если рассматривать эту оценку только как качественную, то и тогда очевидно наличие внутри микроконкреции зоны, резко обогащенной Si.

Часть растворенного кремния выводится за пределы скелета радиоларии, а часть переходит в его внутренние зоны (см. табл. 1.8, анализы 5, 6, 9, 10). Рыхлая структура всех зон микроконкреции

обуславливает высокую степень их проницаемости, что облегчает массообмен между микроконкрециями и окружающей их средой: иловыми водами, поровыми растворами. В результате этого обмена кремнезем внутренней и промежуточной зон может сорбировать Al и K, создавая устойчивые в данных условиях алюмосиликатные структуры. Такой случай показан на рис. 1.11, ряд V. Во внутренней и отчасти в промежуточной зоне этой микроконкреции отчетливо видны кристаллы цеолитов, причем неравномерное распределение в них Si, Al, K может свидетельствовать о том, что процесс их формирования еще не закончен. Si и Al обогащают промежуточную зону микроконкреции: 10,5% SiO_2 , 6,6% Al_2O_3 (см. табл. 1.8, анализ 12), в ней же отмечаются повышенные содержания Fe, Ti, Mn: 8,7% Fe_2O_3 , 1,5% TiO_2 , 37,5% MnO_2 , т.е. в том случае, когда растворяющийся кремний расходуется на формирование алюмосиликатов, в промежуточной зоне микроконкреций создаются условия для образования рудных концентраций, обогащенных Si и Al. Внешняя зона такой микроконкреции, как и во всех предыдущих случаях, содержит самое большое количество Mn: 72,5% MnO_2 (см. табл. 1.8, анализ 11), что почти на 35% больше, чем содержание его в промежуточной зоне.

Последний, VI ряд на рисунке характеризует строение гроздевидной микроконкреции. Отчетливо видно, что она представляет собой как бы срастание трех одиночных микроконкреций, имеющих собственные кремневые “затравки”, находящиеся в разных стадиях преобразования. Разные концентрации отдельных компонентов, повторяя контуры “затравок”, создают три обособленных участка, характеризующихся различным химическим составом и индивидуальной концентрической микрizonaльностью.

Приведенные примеры состава и строения микроконкреций не единичны и они показывают, что важной особенностью химического состава и обусловленной им микрizonaльности является наличие в микроконкрециях промежуточной зоны, представляющей собой остатки растворяющегося скелета радиоларии и обогащенной Si и Al. Центральная (внутренняя) часть микроконкреций, как правило, содержит повышенные количества Fe и Ti, внешняя – Mn. Распределение остальных компонентов менее закономерно, однако K имеет тенденцию сопровождать Si, Al и Mn, а Mg – Mn. Наиболее отчетливо выделенная зональность проявляется в современных и четвертичных отложениях. В более древних осадках микрizonaльность не такая резкая, микроконкреции содержат значительно меньше Si и больше Mn.

Алюмосиликаты. Д. Хард [Hurd, 1973] впервые привел электронномикроскопические фотографии минеральных новообразований на стенках радиолярий. Кроме того, он, растворив кремневый скелет последних в HF (SiO_2 предварительно был удален кипячением в течение часа в HCl), определил в нерастворимом остатке 0,27% Ca; 0,77 Al; 0,17% Fe, а также 205 ± 20 ppm Cr, 54 ± 5 ppm Ni и 36 ± 3 ppm Co, показав тем самым принципиальную возможность формирования Ca-Fe алюмосиликатов на поверхности биогенного опала.

В подтверждение этому А. Беннеком и С. Гаст [Bennecom, Gast, 1976] установили слабые рефлексы смектитов при рентгеновском исследовании панцирей современных диатомей, собранных в поверхностном слое воды (т.е. еще не прошедших процессы седиментации и диагенеза).

А.Г. Коссовская с соавторами также считали возможным формирование глинисто-цеолитовых агрегатов в глубоководных отложениях Атлантики путем перекристаллизации опаловой органики. Они пишут: "... под микроскопом порода состоит из мелких таблитчатых кристаллов цеолита в 0,005–0,002 мм, иногда до 0,01 мм, погруженных в тонкодисперсную слабо поляризующую глинисто-опаловую массу. При скрещенных николях заметна комковатая, иногда «четковидная», текстура породы. Округлые слабоочерченные образования иногда несомненно принадлежат деформированному и перекристаллизованному радиоляриям..." [Коссовская и др., 1975, стр. 19]. Здесь же высказывается положение о том, что призматическая разность клиноптилолита образуется за счет использования части Si биогенного происхождения.

В 1977 г. Г. Хит с соавторами [Heath, Dymond, 1977; Lyle et al., 1977], изучая аутигенные металлоносные, осадки плато Наска, пришли к выводу, что в этом районе железистые смектиты формируются благодаря реакции вынесенного гидротермами железа с биогенным опалом. Эти же авторы впервые предложили схему трансформации кремнезема (биогенного и гидротермального) в смектиты и предположили возможность разделения этих ассоциаций в зависимости от глубины погружения осадка и геологического времени образования.

В 1978 г. данные о минералообразовании, происходящем при участии биогенного кремнистого вещества, были подытожены на совещании специалистов по кремнистым отложениям в г. Ванкувере [Hein et al., 1979]. На совещании было констатировано, что уже на раннем этапе трансформации внутри скелета радиолярий появляется новообразованная твердая фаза, при этом степень преобразования кремнистых организмов регулируется уровнем

концентрации в среде кремнезема, присутствием некоторых элементов, например Mg, щелочностью и температурой. Было высказано мнение, что образование аутигенного смектита при растворении биогенных остатков при низкой температуре и участии Fe-Mn оксидов может представлять собой важное явление, характерное для абиссальных районов океана.

Цитируемые работы положили начало накоплению убедительных фактов, показывающих возможность формирования новообразованных алюмосиликатных минеральных фаз в результате преобразования в океанических осадках биогенного опала.

Выше при описании состава и строения Fe-Mn микроконкреций приведены сделанные на электронном микроанализаторе снимки (см. рис. 1.11), которые убедительно доказывают возможность формирования внутри скелетов радиолярий новообразований, богатых кремнием, алюминием, калием и другими компонентами (см. табл. 1.8). Что же представляют собой эти образования в минералогическом отношении? Для выяснения этого вопроса из обр. 2474-27, 2483-36, 2492, отобранных из глинисто-радиоляриевых осадков разных полигонов в центральной части Тихого океана (см. рис. 1.9 А, Б), были выделены пробы весом до 100 мг, состоящие из остатков радиолярий с практически полностью растворенным каркасом скелета (аналоги зерна В, см. рис. 1.11). Инфракрасные спектры, термические кривые и дифрактограммы этих образований приведены на рис. 1.12.

Инфракрасные спектры. Как видно из рис. 1.12, ИК-спектры всех трех образцов близки и хорошо совпадают с эталонной ИК-кривой, приводимой [Плюснина, 1977] для опала. Расшифровка приведенных спектров показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния с кислородом и водорода с кислородом. Полосы в интервале 1020–1060 и 460–515 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям Si–O–Si тетраэдров кремнекислородного каркаса. Полоса в интервале 790 см^{-1} отвечает Si–O–Si колебаниям колец из SiO_4 тетраэдров. Интенсивная, растянутая полоса в интервале 3550–3600 и полоса 1635 см^{-1} относится к ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды, т.е. все фиксируемые на ИК-спектрах исследуемых образцов полосы отвечают водонасыщенной разности кремнезема. Обращают на себя внимание широкие, сглаженные контуры всех полос. По данным И.И. Плюсниной, такие полосы ИК-спектра характерны для неупорядоченных стеклообразных или гелевых

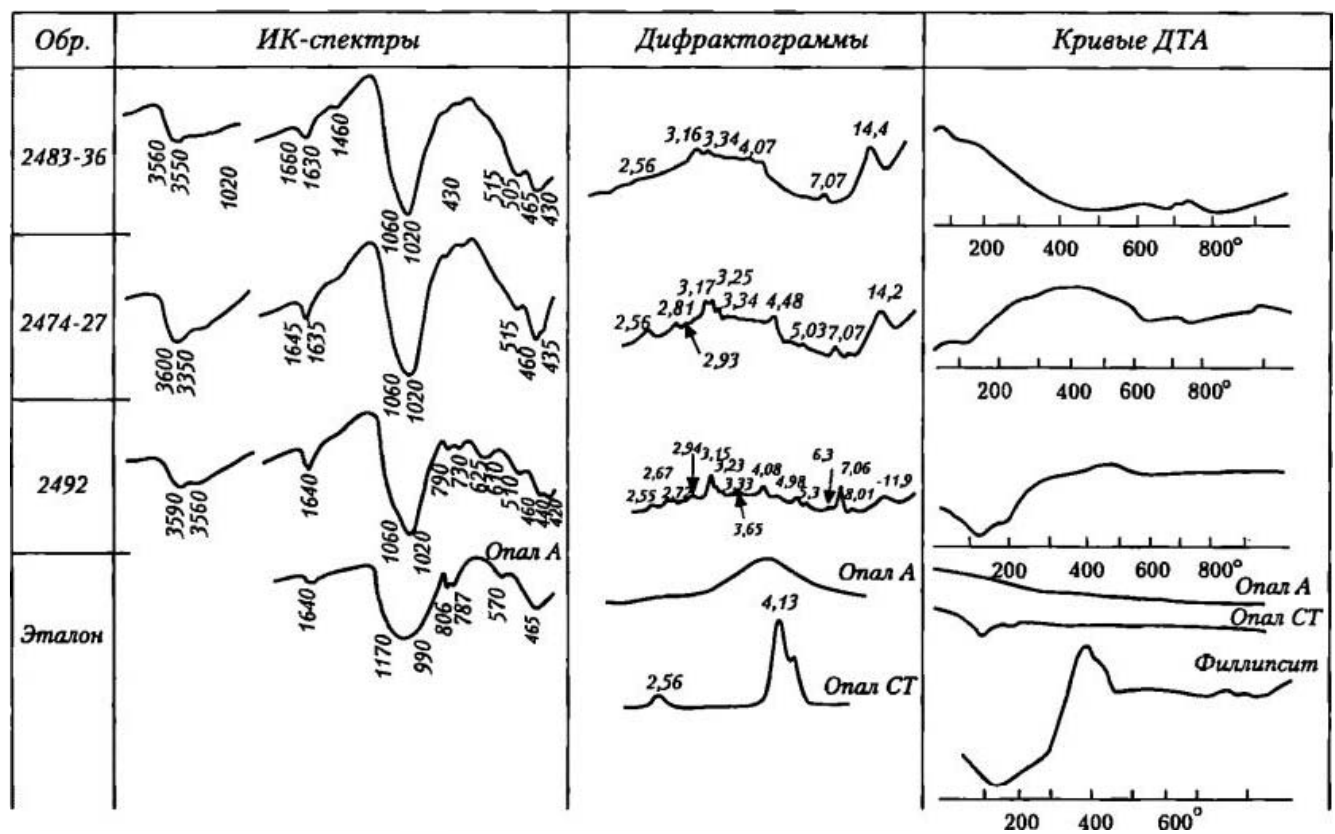


Рис. 1.12. ИК-спектры, кривые ДТА и дифрактограммы разных стадий преобразования скелетов радилярий

Аналитики: кривые ИК и ДТА – Т.В. Далматов, дифрактограммы – А.Л. Соколова. Эталон: ИК-спектр – по И.И. Плюсниной [1977]; дифрактограммы – по М. Кастнер [Kastner, 1979]; термограммы – опалы А и СТ – по Г.Г. Джусепетти и Ф. Венайлу [Giuseppetti, Veiale, 1969]; филлипсит – неопубликованные данные В.И. Муравьева

структур. В спектрах вещества контур широкой полосы должен соответствовать суммарной огибающей для единичных узких полос серии частот. Это мы и наблюдаем, сравнивая приведенные спектры и спектры кристаллических разновидностей SiO_2 – кварца, тридимита и кристобалита.

Слабую полосу в районе $625\text{--}610\text{ см}^{-1}$ можно интерпретировать как относящуюся к кристобалиту, а растянутую около 420 см^{-1} – к незначительному количеству монтмориллонита. Интересно отметить, что на приведенных ИК-спектрах отсутствуют сколько-нибудь заметные пики в области $900\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, характеризующие колебания Si-O-Al связи.

Таким образом, с достаточной степенью уверенности мы приходим к выводу о том, что основные полосы, проявленные на ИК-спектрах изученных образований, и соответственно их главная минеральная составляющая относятся к неупорядоченной водной (гелевидной) фазе кремнезема.

Рентгеновская дифрактометрия. Дифрактограммы описываемых образцов приведены на рис. 1.12. Отчетливо видно сходство всех трех кривых: проявлено галло опала А в области $5\text{--}2,5\text{Å}$; пики

опала СТ – $4,07$ и $2,54\text{--}2,56\text{Å}$; смектита – $11,9\text{--}14,4$ и $4,46\text{--}4,48\text{Å}$; цсолита – $7,07$; $3,24$; $3,16\text{Å}$ и др. Однако степень раскристаллизации каждого образца индивидуальна. Обр. 2483–36 раскристаллизован очень слабо, проявленные на кривой пики (за исключением базального рефлекса смектита $14,4\text{Å}$) по интенсивности лишь слегка превышают фон дрожания прибора, а широкое и высокое галло в области $5\text{--}2,5\text{Å}$ свидетельствует о том, что основная минеральная фаза изучаемого образца – опал. Кривая обр. 2492 отражает высокое содержание в нем цеолита, (филлипсита или гармотома), состав же обр. 2474–27 является промежуточным между обр. 2483–36 и 2492, т.е. в образцах, практически идентичных по ИК-спектрам, рентгеновская дифрактометрия при одинаковом составе выявляет разную степень раскристаллизации.

Термический анализ. Кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) обр. 2483–36 сходна с эталонной кривой благородного опала А (см. рис. 1.12), отличаясь от последней более глубоким плавным эндотермическим эффектом в области температур от 100 до 500°C , что может быть обусловлено значительно большим ($\sim 30\%$) со-

держанием воды в исследуемом образце (по сравнению с 4% H_2O в эталоне). Слабые эндотермические реакции при 620 и 825°C относятся к незначительному содержанию монтмориллонита. Кривые ДТА обр. 2474–27 и 2492 по конфигурации сходны между собой, но отличаются от обр. 2483–36, однако основной фазой и в них является водонасыщенный SiO_2 . Эндотермический эффект при $T=120^\circ C$ (обр. 2474–27) соответствует эталону неупорядоченной разности опала СТ, а эндотермический эффект при $T=130^\circ C$ и более слабый при 200°C (обр. 2492) отвечают разности опала СТ с большей степенью порядка. Оба эти образца имеют широкий пологий экзотермический эффект в интервале температур 300–600°C. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, этот эффект можно объяснить присутствием в образцах цеолита, тем более, что филлипсит дает острый эндотермический максимум при 400°C. Однако, как и в случае ИК-спектра, пологая форма кривой ДТА исследуемых образцов указывает на низкую степень их кристалличности. Потеря веса при нагревании до 1000°C обр. 2474–27 и 2492 – 25 и 21%, соответственно.

Из приведенных данных наглядно видно, что каждое из проведенных исследований оттеняет определенные аспекты строения исследуемых образцов. Так, инфракрасные спектры отражают характер основных связей между элементами в минерале. На спектрах видно, что во всех трех образцах основными связями являются связь кремния с кислородом и водорода с кислородом, т.е. спектры характеризуют водное соединение SiO_2 . Присутствие других минералов (в частности, связь Si и Al, характерная для алюмосиликатов) настолько количественно подчинено основной фазе, что практически не отражается на форме ИК-спектра. В отличие от метода ИК-спектроскопии, рентгеновская дифрактометрия чувствительна не к основной рентгенаморфной $SiO_2 \cdot nH_2O$ фазе, а к присутствующим совместно с ней минералам с четким кристаллическим строением, т.е. дифрактограмма, слабо характеризую основную фазу образцов, как бы расшифровывает состав той примеси, к которой из-за малого количества нечувствителен ИК-спектр. По дифрактограммам мы устанавливаем, что этими "примесями" являются смектиты, цеолиты и кристаллические фазы SiO_2 . Кривые дифференциального термического анализа дают как бы объединенную характеристику основной и примесной фаз. Поэтому ни одна кривая не может соответствовать эталону какого-либо определенного минерала, каждая из них является суммарной для $SiO_2 \cdot nH_2O$, цеолита, смектита и

других минералов. По кривым ДТА мы можем судить о количестве воды в исследуемом веществе и о сходстве характера происходящих в нем при нагревании образца эндо- и экзотермических реакций.

Таким образом, разными методами исследования (микросондовый и термический анализы, ИК-спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия) показано, что округлые, белые, желтые, оранжевые образования, сохраняющие на отдельных участках поверхности ячеистые следы исходных скелетов радиолярий, являются в основном аморфным опалом с содержанием воды до 30% (а, возможно, и выше, судя по результатам точечного микросондового анализа). Некоторые отличия приведенных кривых от эталонных говорят о том, что этот опал находится в начальной стадии раскристаллизации. На его основе формируются не только минералы группы кремнезема, но и алюмосиликаты, такие как смектиты и цеолиты. Максимальная степень раскристаллизации отмечена для обр. N 2492, отобранного из осадков разлома Кларин. Выполненные анализы требовали значительного количества материала (порядка 100 мг), поэтому, естественно, анализировались тысячи частиц аморфного SiO_2 , преобразование которых неодинаково. То, что это было именно преобразование (перекристаллизация) опаловых скелетов радиолярий, а не механический захват минеральных примесей удалось увидеть с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Электронная микроскопия. Препараты для этого вида исследования готовились тщательно с предварительной промывкой в спирте.

На рис. 1.13 показан скелет радиолярии эоценового возраста (скв. 168, глубина отбора зерна – 75 м от поверхности дна). Видно, что разные места скелета имеют неодинаковую сохранность. В отдельных участках (правая нижняя часть скелета, см. рис. 1.13д) ячеистое строение радиолярии "затушевано" и ее опаловый каркас как бы только "проглядывает" сквозь замещающие его новообразования минералы. Эти новообразования и то, что именно они замещают скелет, с особой четкостью наблюдаются на поверхностях радиолярии, которые при увеличении бинокюляра ($\times 30$) кажутся абсолютно прозрачным бесцветным опалом. Увеличение в 1000 раз (см. рис. 1.13б) позволяет разглядеть на них минеральные новообразования размером до 5 мкм, а увеличение в 2500 раз – в деталях разглядеть не только форму этих новообразований, но и поверхность самой радиолярии, которая уже не кажется такой ровной и гладкой. Кроме того, отчетливо виден переход от неровностей поверхности скелета к "крупному"

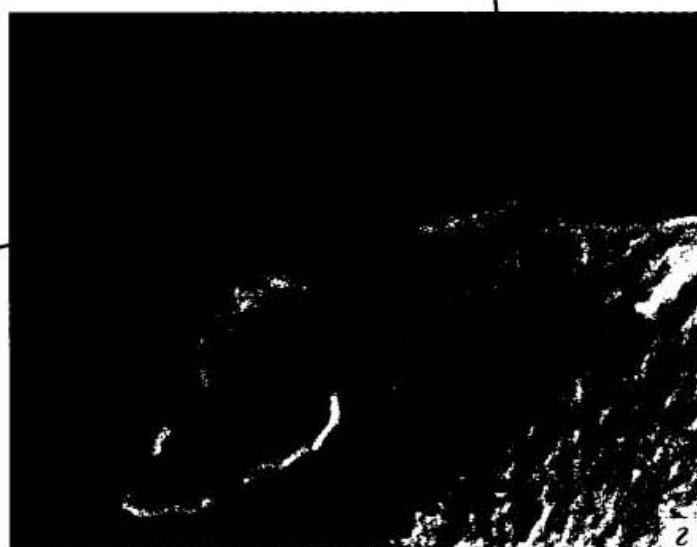
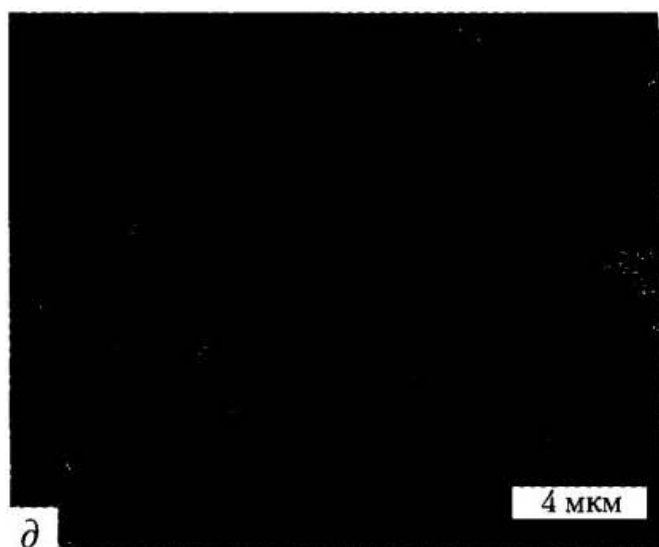


Рис. 1.13. Минеральные преобразования опалового скелета радиолярии

а – общий вид скелета радиолярии; *б–д* – то же разные увеличения, на стенке каркаса радиолярии (*б*) видны минеральные новообразования; *в* – смектит (состав этого новообразования исследован микрозондом, см. в тексте), *г, д* – цеолиты. Стрелками показаны места последовательного увеличения РЭМ

минералу (см. рис. 1.13*в,г*). При увеличении же в 10 000 раз новообразованные минералы выделяются настолько четко, что первичную опаловую

поверхность трудно различить. Через одно из новообразований (см. рис. 1.13*в*) был сделан микрозондовый профиль, который зафиксировал в нем

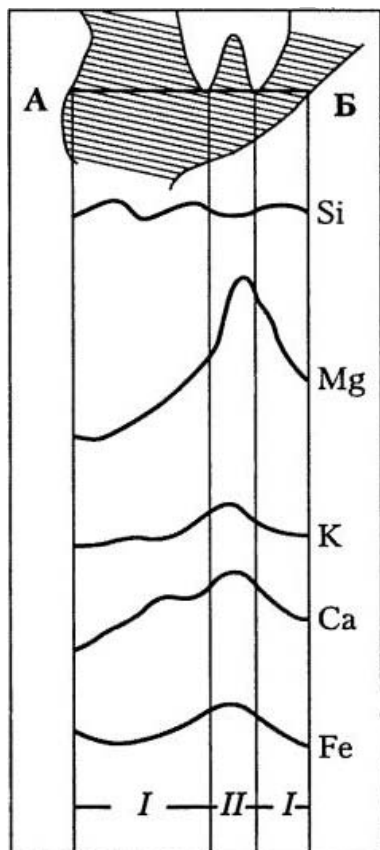


Рис. 1.14. Концентрационные кривые сканирования микрозондом минерального новообразования по опаловому скелету радиоларии (см. рис. 1.13а) Рентгеновское излучение от образца зафиксировано на пиках интенсивности для: Si — 10^{-3} ; Ca, Mg, Fe — 300; K — 30 (аналитик Б.И. Воронин). I — зона опалового скелета радиоларии, II — зона минерального новообразования

резко повышенные по сравнению с опаловым фоном содержания Mg, K, Ca, Fe (рис. 1.14), а также Al (визуальные наблюдения более чувствительны, чем графическая запись) при некотором понижении содержания Si. Форма выделения и химический состав новообразования позволяют заключить, что в данном случае по кремневому скелету радиоларии развивался Fe-сметит.

Разрешения зонда не позволили установить химический состав более мелких новообразований, развитых в пределах этого же участка радиоларии, однако форма выделений (см. рис. 1.13д) дает основание отнести его к цеолиту, тем более что на дифрактограммах осадков с места отбора образца проявлены пики d/p — 8,9 и 7,9 Å отражений от плоскостей 020 и 200 клиноптилолита. Находки кристаллов, по форме напоминающих цеолиты, в пределах радиоларий отнюдь не единичны (рис. 1.15а), однако они расположены обычно не непосредственно на поверхности опалового скелета, а во внутренних частях его, как бы в изолированных перовых пространствах. Это обстоятельство

является важным, так как дает основание предположить, что в условиях растворения биогенных остатков [Lewin, 1961] и сорбции на их поверхности вещества, принесенных с океанской водой [Hurd, 1973; Lewin, 1961], химические потенциалы минералообразующих компонентов внутри каркасов, на их внешней поверхности и вблизи них будут существенно отличаться. В этих условиях внутренние зоны каркасов должны быть богаче растворенным кремнием, что будет способствовать образованию в них силикатов и алюмосиликатов. Количество растворенного кремния при прочих равных условиях, видимо, будет контролировать и состав новообразованных цеолитов: клиноптилолита (при избытке кремния) и филлипсита (в случае ограниченного его содержания). Помимо концентрации кремния в растворе, образование того или иного цеолита в этом процессе, по Э.Э.Сендерову, может зависеть от скорости зародышеобразования, которая у филлипсита выше, чем у клиноптилолита [Сендеров, Петрова, 1990].

В парагенезе с цеолитами внутри остатков кремневых организмов всегда наблюдаются смектиты (судя по дифрактограммам, — монтмориллониты разной степени железистости) и минералы кремнезема типа леписфер опала СТ (см. рис. 1.15б).

Полное преобразование биогенного вещества в этом процессе приводит к постепенному заполнению минеральными новообразованиями внутренних частей захороненных биогенных организмов. При недостаточном привносе сорбируемых на их поверхностях рудных (Fe, Mn) компонентов силикаты и алюмосиликаты замещают первичный опаловый каркас и образуют на его месте глинистые, глинисто-цеолитовые или глинисто-цеолит-кristобалитовые комочки или стяжения. Именно они и были проанализированы (см. табл. 1.8, рис. 1.11).

В случае избытка в водной среде рудных компонентов их сорбция приводит к подавлению процесса образования силикатов и алюмосиликатов и к возникновению рудных минералов, в частности, наблюдаемых в осадках полных и частичных псевдоморфов по опаловым каркасам ферроксигита, бернессита и других образований Fe и Mn. При этом часто можно наблюдать сохранение скелета исходного организма (см. рис. 1.15а,ж).

При незначительном привносе вещества наряду и одновременно с процессом внутрипорового минералообразования наблюдается растворение кремневого биогенного вещества, в которое в первую очередь вовлекаются внешние и механически нарушенные участки. Первоначально растворение выражается в изменении морфологии опалового

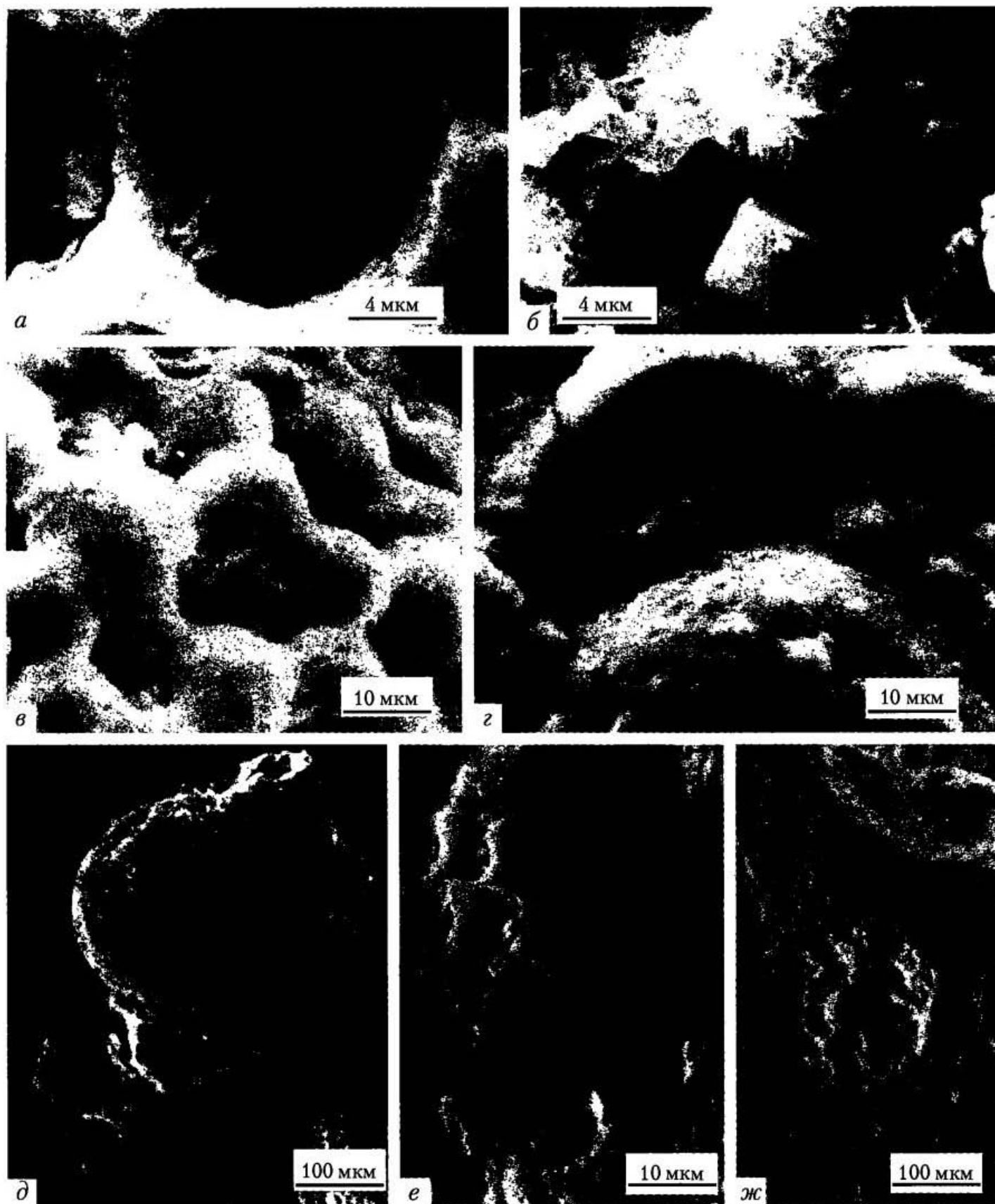
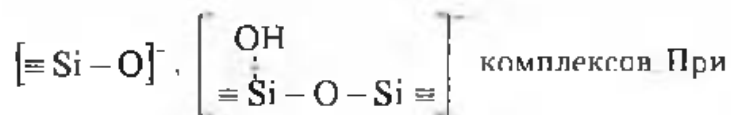


Рис. 1.15. Разновидности минеральных преобразований опаловых скелетов радиолярий (РЭМ)
а, б – кристаллы цеолитов в ассоциации с глинистыми минералами и опалом СТ в поровых пространствах скелетов радиолярий; *в* – “набухание” опалового каркаса скелета радиолярии в процессе старения осадка; *г* – псевдоморфоза рудного минерала по скелету радиолярии (фрагмент снимка *ж*); *д, е* – постепенное замещение кремневым гелем скелетов радиолярий: *д* – замещенных предварительно глинисто-цеолитовыми минералами, *е* – гидроксидами железа и марганца; *ж* – сохранившийся благодаря псевдоморфному замещению рудным минералом скелет радиолярии, погруженный в халцедон

скелета. Его перегородки как бы набухают, и структура их становится натечной (см. рис. 1.15а,д,е). Натёки постепенно заполняют межперегородочные ячейки, и на месте опалового скелета образуется желевидный кремневый гель. Кристаллизуясь в процессе старения осадка, гель проходит стадии опала СТ и С, тридимита, халцедона и, наконец, превращается в кварц. Так как условия, как растворения, так и кристаллизации в каждом конкретном участке осадка неодинаковы, то в пределах даже одного образца можно наблюдать все перечисленные модификации кремнезема, хорошо определяемые по показателю преломления.

Таким образом, наши наблюдения растворения биогенного кремнистого вещества и последующей его кристаллизации полностью совпадают с наблюдениями Г. Хита [Heath, 1973]. Пластичность кремневого геля приводит к способности отдельных, находящихся на разной стадии растворения, участков биогенного осадка сливаться воедино. При этом слиянии гель захватывает биогенные остатки, растворимость которых понижена вследствие образования на их поверхности и во внутренних частях минеральных фаз (см. рис. 1.15д,е,ж). Теоретически и экспериментально такое понижение растворимости опала при сорбции на его поверхности ионов металлов было доказано Дж. Левиным [Lewin, 1961] и Б. Хардом [Hurd, 1973]. Так как старение и кристаллизация кремнезема происходит в геле, уже "загрязненном" глинистыми минералами, цеолитами, гидроксидами железа, наблюдаемые в осадках скважин кремневые стяжения всегда бывают обогащены глинистым и рудным материалом.

Минеральные парагенезисы. Очевидно, что формирование минеральных парагенезисов при взаимодействии биогенных кремнистых осадков с окружающей водной средой контролируется не только геологическим временем, температурой и щелочностью окружающей среды, но и концентрацией и составом растворенных в ней элементов, а также полнотой растворения биогенного осадка и количеством накопившихся в зоне растворения отрицательно заряженных промежуточных



частичном растворении биогенного опала происходит, с одной стороны, обогащение кремнием, кремнесодержащими комплексами с некомпенсированным зарядом и ионами H^+ [Каргин, 1939; Мицюк, 1972; 1974; 1978; Чертов, 1968] растворив в поровых пространствах и в связи с этим сдвиг в них химических равновесий, а с другой —

формирование ненасыщенных кремнием отрицательно заряженных участков поверхностей биогенных остатков, способных к усиленной сорбции положительно заряженных ионов из окружающей среды. В результате происходит формирование силикатов и алюмосиликатов и возникает аутигенный минеральный парагенезис: кремневый гель + смектит + цеолит + водные соединения рудных элементов с кремнием. Полное растворение биогенного опала без привноса вещества извне влечет за собой постепенную кристаллизацию кремневого геля и образование при этом его полиморфных модификаций: кристобалита, тридимита, халцедона, кварца, а также перекристаллизацию других минералов, захваченных гелем. Этот парагенезис образует порцеланиты и кремни.

Условия (степень проницаемости и пористости осадка, состав поровых и поверхностных вод и т.п.), в которых находится каждый конкретный участок растворяющегося биогенного осадка, чрезвычайно неоднородны. Это приводит к тому, что в какой-то период оба эти парагенезиса могут сосуществовать (и в этом случае ассоциация всех перечисленных минералов условно считается парагенетической). Однако геологическое время способствует их четкому разграничению. Если условия окружающей среды не изменяются, то повышенное содержание в океанской воде и поровом растворе таких элементов, как Fe, Al, Mg, Ca, приводит к интенсификации процесса сорбции, расходу кремнезема на образование силикатов, алюмосиликатов и т.п. и устойчивому существованию парагенезиса, формирующего с течением геологического времени глинистые, глинисто-цеолитовые, глинисто-рудные осадки. Если же привноса перечисленных элементов нет, то преобладающим процессом минералообразования будет не сорбция, а структурная перестройка геля SiO_2 , приводящая к стабильному существованию парагенезиса кремней. С этой позиции отмеченную М. Кастнер с соавторами [Kastner et al., 1977] закономерность — низкий темп трансформации опала А в порцеланит и кремни в глинистых толщах — можно объяснить не только изменением щелочности среды минералообразования, но и связыванием кремнезема и кремневых комплексов с катионами.

Обособление кремневого и глинистого парагенезисов может ускоряться при повышении температуры, так как температура не только облегчает рост минеральных фаз, но и способствует растворению биогенных организмов. Так, опытами К. Фаннинга и М. Пилсона [Fanning, Pilson,

1971] установлено, что при повышении температуры образца с 3 до 20–23° содержание кремния в отжатом порошке в растворе возрастает на 40–60%. Вопрос положительного влияния температуры на скорость формирования кремней обсуждал и Г. Хит [Heath, 1973]. Он же предположил, что этот процесс зависит помимо температуры (величины теплового потока), от теплопроводности и мощности перекрывающих осадков.

Роль вулканического стекла в формировании вторичных минералов

В настоящее время значение вулканического стекла (любого состава) как матричного материала для формирования аутигенных минералов не отрицается никем. Однако в литературе середины XX в. эта тема широко дискутировалась. Еще в начале 60-х годов привлек к себе внимание наиболее часто встречаемый процесс вторичного минералообразования – образование по стеклу палагонита и минералов группы глин [Peterson, Griffin, 1964; Bonatti, 1965]. Позднее Д. Метьюз [Matthews, 1971] показал динамику преобразования вулканического стекла в глинистые минералы, выражающуюся рядом: сидеромелан → девитрифицированное стекло → палагонит → глинистое вещество. Эта схема была подтверждена В. Мелсоном [Melson, 1973], и Г. Томпсоном [Thompson, 1973], а также И. В. Хворовой с соавторами, [1974], В. И. Муравьевым [1974], А. Р. Гептнером [1977; 2001]. Л. Г. Каминцев [Кашинцев, 1975] выделил четыре стадии изменения базальтов в глубоководных условиях: а) сингенетическая палагонитизация, при которой палагонит образуется одновременно или сразу после застывания базальтового стекла; б) диффузионная палагонитизация, обусловленная перераспределением вещества при медленной диффузии компонентов в условиях слабой пропарки породы остаточными флюидами остывающей магмы; в) гидротермальное выщелачивание по микротрещинам с образованием прожилков, выполненных глинистым материалом, что приводит в дальнейшем к стадии г) подводного выщелачивания, т. е. обособления глинистого материала и образования глин.

В том же 1975 г. обобщение фактического материала по данному вопросу позволило А. Г. Коссовской предложить модель пелагического глинообразования и выделить минералогические группы пелагических глин [Коссовская и др., 1975]. Было показано, что в глубоководных осадках Атлантического океана наибольшим рас-

пространением пользуется специфический глинистый минерал – ферримонтмориллонит. Этот минерал относится к диоктаэдрическому типу $d(060) = 1,501$, но по сравнению с обычным монтмориллонитом имеет повышенные железистость и калиевость, а также крайне нестоек к кислотной обработке – полностью растворяется при нагревании в течение 30 мин в 10% HCl. А. Г. Коссовская с соавторами выделили собственно ферримонтмориллонитовые, Fe-Mn ферримонтмориллонитовые (красные) глины и Mg ферримонтмориллонитовые (с палыгорскитом) глины и высказали предположение о том, что высокая химическая и минералогическая однородность глубоководных океанических ферримонтмориллонитовых глин является следствием их образования за счет разложения однородных океанических базальтов или, другими словами, что ферримонтмориллонитовые глины являются продуктом гальмиролитического разложения толеитовых базальтов.

Образование Fe-Mn ферримонтмориллонитовых (красных) глин, по А. Г. Коссовской с соавторами, происходит при суммировании материала палагонитизированной гиадокластике и гидротермального привноса дополнительных порций Fe, Mn и ряда микроэлементов, осуществляющегося в условиях высокой проницаемости океанической коры. Эти глины связаны с областями быстрого расширения океанического дна и, вероятно, региональными областями повышенной его проницаемости. Формирование магнезиальных глин тесно связано с подводным разложением крайне неустойчивой базальтоидно-щелочной вулканокластике и синхронным поступлением глубинных магнезиальных растворов.

Таким образом, А. Г. Коссовская с соавторами убедительно показали, что доля глинистого материала, принесенного в зону пелагиали золотым путем, незначительна и что большая часть глин глубоководных осадков Атлантического океана имеет аутигенное происхождение.

К аналогичному выводу для другой группы минералов – цеолитов – пришли Н. А. Лисицына и Г. Ю. Бутузова [1976]. Анализируя Транстихоокеанский профиль пелагических глин, они показали, что главными цеолитами в осадочном чехле океана являются филлипсит (иногда с высоким содержанием Ba) и клиноптилолит. При этом для филлипсита характерна приуроченность к определенным типам пелагических илов (цеолитовые красные глины), клиноптилолит встречается в более широком спектре осадков и пород – от красных глин, глинисто-кремнистых и карбонатных

илов до вулканокластических алевритов, песчаников и брекчий. Наблюдается временная и пространственная зональность в распределении этих двух цеолитов. Филлипсит господствует в кайнозойских осадках вплоть до миоцена, а иногда верхнего олигоцена. В более древних, главным образом, верхнемеловых породах, филлипсит практически отсутствует, тогда, как клиноптилолит получает наиболее широкое распространение. Для осадков, содержащих филлипсит, характерны скорости осадконакопления < 1 и $3-10$ мм/тыс. лет. На площадях с минимальными скоростями ($< 1-1-3$ мм/тыс. лет) филлипсит является единственным аутигенным цеолитом. При возрастании скоростей до $3-10$ мм/тыс. лет наряду с филлипситом в донных отложениях появляется клиноптилолит, но содержание его невелико - $5-10\%$ осадка. Ближе к берегу, в осадках со скоростями > 10 мм/тыс. лет клиноптилолит является преобладающим цеолитом. Количество его возрастает до $10-20\%$.

Разная территориальная и фациальная локализация филлипсита и клиноптилолита свидетельствует, с точки зрения авторов, скорее о первичности формирования этих цеолитов на разных стратиграфических уровнях, чем о массовом преобразовании филлипсита в клиноптилолит в постдиагенетическую стадию изменения осадка. Дополнительным аргументом в пользу первичности формирования аутигенных цеолитов в мезозойских и кайнозойских осадках является постоянное и повсеместно наблюдаемое различие преобладающих размеров кристаллов филлипсита ($0,01-0,1$ мм) и клиноптилолита ($0,001-0,005$ мм).

Авторы выделяют филлипситы глубоководных котловин и подводных поднятий и показывают, что область распределения филлипсита в пелагической зоне океана выходит далеко за пределы района проявления базальтового вулканизма. Отсутствие территориальной приуроченности цеолитовой минерализации к районам распространения базальтов и стекол основного состава позволило авторам предположить, что в центральных частях глубоководных котловин филлипсит образуется за счет разложения тонкодисперстной пирокластики риплит-дацит-андезитового ряда. Высокая степень измельчения пирокластики в пелагических осадках в сочетании с длительностью ее контакта с сильнощелочными иловыми водами в условиях минимальных скоростей осадконакопления являются главным фактором в образовании аутигенного филлипсита. Согласно Н.А. Лисициной и Г.Ю. Бутузовой, этот минерал формируется при диагенетическом преоб-

разовании осадка, при этом отмечается ведущая роль растворения стекла и дальнейшая кристаллизация цеолитов из поровых растворов.

Однако возможность формирования филлипсита путем палагонитизации основного стекла и при разложении обломков базальта также не отвергается. Особенно это относится к филлипситам осадочного чехла подводных поднятий.

В связи с различными способами образования цеолитов наблюдаются и разные формы нахождения их в осадках. Это: 1) скопления неправильной формы, гнезда и линзы полупрозрачных кристаллов филлипсита, неравномерно распределенные или пронизывающие массу глинистого ила и превращающие его в существенно цеолитовую глину с содержанием до $20-50\%$ филлипсита. Участки, обогащенные филлипситом, по форме сходны со скоплениями пирокластики в глинах с пепловым материалом. Мощность пачек с содержанием минерала $20-50\%$ колеблется от см до $1,5$ м; 2) инкрустации кристалликов филлипсита, неравномерно распределенные по стенкам микропустот и пор. Вместе с цеолитами в микропустотах часто присутствуют мелкоалевритовые кристаллики кварца, которые могут быть как аутигенными, так и принесенными золовым путем; 3) скопления кристалликов филлипсита, развивающихся по продуктам палагонитизации и обломкам базальта; встречаются локально в областях развития базальтовых лав. Филлипсит отмечен в виде отдельных кристаллов размером от $0,01-0,1$ мм, максимум $0,2$ мм, а также в виде двойников и сростков. Как правило, кристаллы полупрозрачны, замутнены тонкой глинистой примесью, захваченной в процессе роста, иногда зональны.

В настоящее время, когда осадочный чехол дна всех океанов достаточно хорошо разбурен, ни у кого нет сомнения в том, что выводы, полученные в цитированных работах, справедливы и что большая часть глубоководных пелагических глин сложена аутигенными минералами. Важную роль, можно сказать основу, в пелагическом аутигенном минералообразовании играет вулканическое стекло. При этом состав исходного стекла (кислое оно или основное) не является определяющим состава и вида формирующихся новообразований. Возникает вопрос: как, каким способом происходит преобразование стекла на начальных этапах этого процесса?

Кислое стекло. Нами были исследованы кислые стекла из неоген-четвертичных осадков Северо-Западной котловины Тихого океана, вскрытых скважинами 49-52, 194-196 рейсов 6, 20 бурового судна "Гломар Челленджер". Отложения пред-

ставляют собой глинистые илы пелитовой или алевропелитовой размерности иногда с довольно большим количеством туфогенного материала. Цвет илов светло-коричневый до желтовато-белого. Пятнистость окраски обусловлена распределением главных компонентов илов — смектита, иногда гидрослюда, гидроксидов железа, вулканического стекла и кремневых биогенных компонентов. Содержание кислого стекла в осадках — от единичных зерен до 90% (редко). Стекло бесцветное, прозрачное, иногда с желтоватым оттенком, неправильной формы волокнистые и пузырчатые зерна (рис. 1.16). Показатели преломления стекла колеблются от 1,497 до 1,512 и уменьшаются в сторону открытого океана. Химический состав отдельных зерен стекла представлен в табл. 1.9.

В составе стекол, прежде всего, обращает на себя внимание высокая водонасыщенность. По данным микрозондового анализа, она колеблется от 3,3 до 8,2%. Эти данные уточнялись термическим анализом. Потеря веса для 100 мг навески стекла оказалась 5,7%. Второй исключительно важной особенностью является очень низкое содержание в стекле Na_2O и в связи с этим высокое отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Содержание же остальных породобразующих компонентов почти полностью отвечает среднему химическому составу липарита и риолита [Войткевич и др., 1970]. Однако по сравнению с опубликованными анализами кислого стекла Тихого океана [Лисицына, Бутузова, 1976; Melson et al., 1977] стекло центральной части Северо-Западной котловины обогащено SiO_2 и Al_2O_3 . Количество K_2O чуть ниже содержания этого оксида в анализах, опубликованных Н.А. Лисицыной и Г.Ю. Бутузовой, и значительно превышает содержание, приводимое в каталоге химических анализов абиссального стекла [Melson et al., 1977]. Содержание же CaO и Na_2O обычно на порядок ниже.

Характер преобразования кислого стекла. При изучении состава и строения осадочных прослоев с высоким содержанием кислого стекла обращает на себя внимание неровная, как бы со следами растворения и большим количеством включений, поверхность стекла. Увеличения в 10000 раз позволяют отчетливо увидеть, что эти «включения» являются минеральными новообразованиями, которые в большинстве случаев в виде мельчайших «примазок» или «задигов» рассредоточены по поверхности стекла (см. рис. 1.16). При подготовке объектов для съемки на электронном микроскопе зерна стекла тщательно обдувались воздушной струей и промывались в спирте, поэтому большая часть приведенных на снимках примазок не может быть засорением.

Микрозондовое профилирование дает возможность рассмотреть процесс преобразования стекла с химической точки зрения. На рис. 1.17А представлены профили изменения содержания Si, Al, K, Fe, Mg в зерне стекла размером 17 мкм в поперечнике (ска. 52). Разрешения микрозонда позволяют условно разделить исследуемое зерно на три зоны, отличающиеся характером отражательной способности поверхности: центральную (неизмененного стекла) и две краевые (узкую правую и растянутую левую, с отчетливо видимыми новообразованиями).

Из графиков следует, что количество кремнекислоты уменьшается к краевым зонам зерна на 15–20% (75% SiO_2 в зоне неизмененного стекла постепенно уменьшается в краевых его частях до 55–56%). Алюминий ведет себя неоднородно: фоновое содержание в стекле Al_2O_3 14% падает в правой крайней зоне до 7%, а в левой — до 12%, однако на границе неизмененного стекла и левой краевой зоны количество Al_2O_3 достигает 16,5%. Количество калия неоднородно и в зоне фоновое стекло (в этой части отмечаются колебания и других компонентов, однако на графиках они менее заметны из-за различной цены деления вертикальных масштабов), что, по-видимому, является свидетельством начала преобразования и этой части зерна. В краевых же частях количество K_2O резко уменьшается и практически сходится на нет (уменьшение от 3,0 до 0,4–0,6%). Поведение Fe и Mg обратно пропорционально поведению Si и K. Количество FeO и MgO возрастает в краевых зонах соответственно до 12–13 и 1,5–3% (при фоновом содержании 1,3 и 0,2%). Профилирование для Na показало полную идентичность поведения этого элемента с K, а колебания содержания Ca находятся во всех зонах в пределах фона.

Для данного зерна отчетливо прослеживается тенденция выноса из него Si, K, Na, в меньшей степени Al и обогащение Fe и Mg. Внутри краевых зон зерна наблюдаются участки, содержащие повышенное количество Mg, Fe, K или одного из перечисленных элементов. Повышения совпадают с видимыми на поверхности стекла новообразованиями. Повышенные количества Fe и Mg в сочетании с формами новообразований, видимыми на электронномикроскопических фотографиях, дают основания полагать, что эти новообразования представлены гидроксидами железа и смектитом. Можно предположить, что Fe и Mg не привносятся в краевые зоны зерна стекла, а их повышенные количества объясняются выносом из этих зон некоторого количества Si и Al и соответствующим перераспределением компонентов.

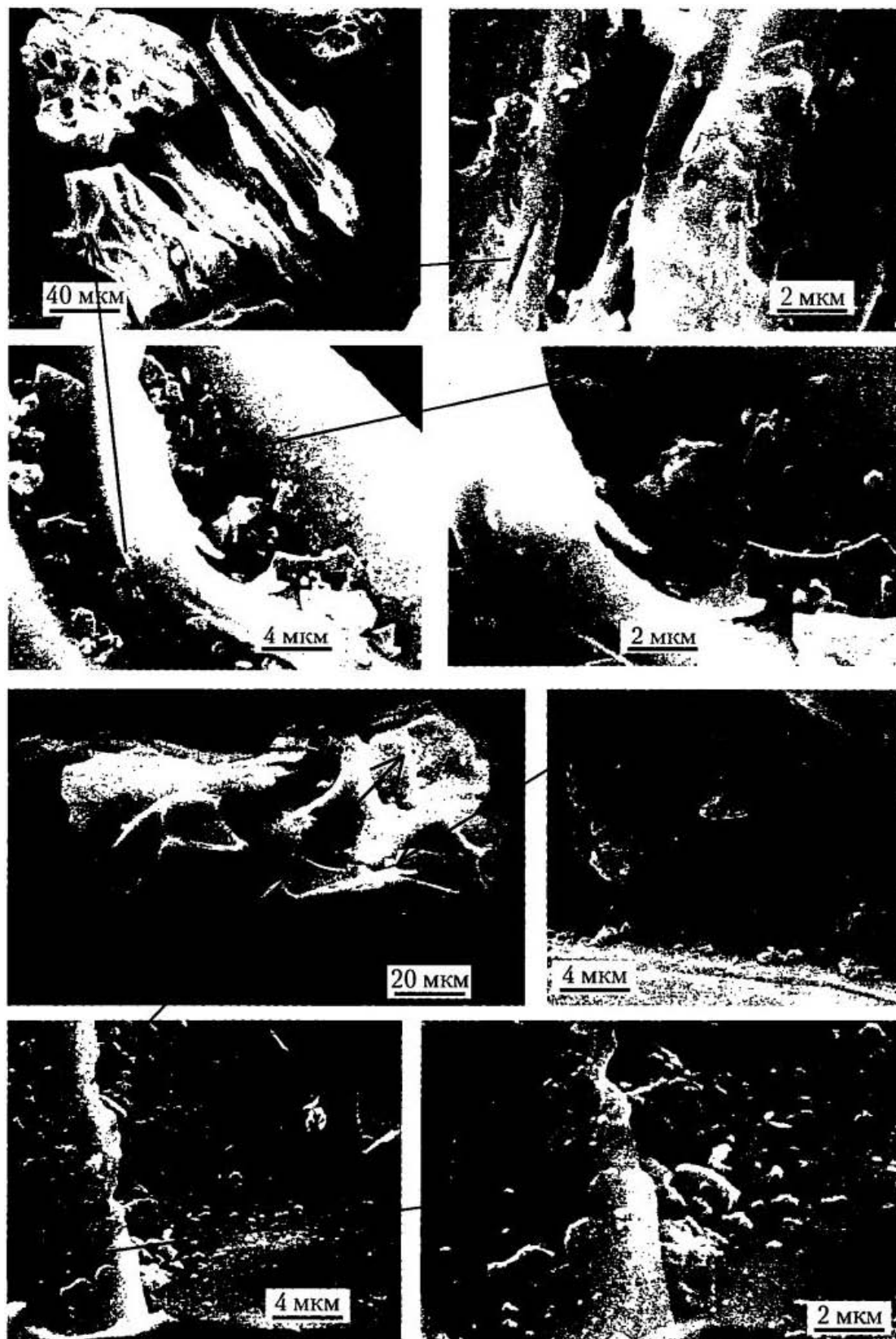


Рис. 1.16. Начальные стадии преобразования кислого стекла (неоген-четвертичные осадки Северо-Западной котловины Тихого океана) (РЭМ)

Стрелками указаны минеральные новообразования на поверхности стекла, снятые с большим увеличением

Многократное профилирование различных зерен стекла из скв. 52 и 194 показало, что описанное поведение элементов типично для стекла из осад-

ков западного района Северо-Западной котловины. В восточной части профиля (скв. 49) процесс изменения кислого стекла идет практически с той же

Химический состав кислого стекла из осадков Северо-Западной котловины Тихого океана

Компоненты, %	Скважина №, количество анализов		
	52 (6)	194 (2)	49 (1)
SiO ₂	74,89	75,72	75,65
TiO ₂	0,08	0,18	0,28
Al ₂ O ₃	13,90	12,36	12,69
FeO	1,28	1,57	1,51
MnO	сл.	0,02	н/обн.
MgO	0,18	0,32	0,19
CaO	0,95	1,68	1,22
Na ₂ O	0,78	1,02	0,01
K ₂ O	3,24	1,22	2,67
Сумма	95,30	94,09	94,22

Примечание. Анализы выполнены на микроанализаторе Cameca MS-46 при напряжении 20 кВ и силе тока 30 нА. Все железо пересчитано на FeO.

направленностью, но более интенсивно, и в него вовлечено большее количество мигрирующих элементов (рис. 1.17Б). Здесь помимо Si, Al и Na при преобразовании стекла из него выносятся Ca. Обогащение осуществляется такими элементами, как Mg, Fe, Mn и K, т. е. иначе, чем в западной части профиля, ведут себя Ca и K, вовлечен в процесс Mn.

Полученные закономерности поведения элементов при взаимодействии кислого стекла с океанской водой хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, Н.И. Хитаров с соавторами [1970] показали, что при $T=200$ и 300°C , $P=3$ МПа 6-часовая обработка кислого стекла водой и хлоридными растворами приводит к выщелачиванию из стекла Si, Na, K, Ca и в меньшей степени Al; Fe, Mg малоподвижны, и по мере растворения стекла происходит накопление их в твердом остатке. В изучаемых неоген-четвертичных осадках время взаимодействия системы стекло-вода несоизмеримо больше, чем в опыте, и значительно выше давление (осадки подняты с глубины >5000 м). Эти два фактора должны полностью нивелировать различия температур в экспериментальном и природном процессах.

Микрозондовое профилирование различных зерен кислого стекла выявило, что на контактах с океанской водой и зонами новообразований стекло содержит меньше Si, Al, Na и больше Fe и Mg при двойном поведении K и Ca, т. е. сохраняется направленность процесса разложения стекла, полученная экспериментальным путем, и очевиден обмен компонентами между стеклом и окружающей водной средой. Пористая структура стекла не

только облегчает обмен, но и приводит к накоплению выщелоченных элементов в поровых пространствах и приповерхностных участках стекла. Эти зоны обогащаются как выщелоченными из стекла Si, Al, Na (в отдельных случаях K и Ca), так и остающимися в твердом остатке Fe, Mg. В зависимости от интенсивности процесса перечисленные элементы находятся в самых разных количественных соотношениях, а их набор вполне достаточен для формирования устойчивых при данных P - T условиях смектитов и цеолитов. Минералообразование при этом может происходить как в поровых и межзерновых пространствах, так и по остаточному субстрату стекла, разрыхленному и обогащенному Fe и Mn. О том, что это реально свидетельствуют электронно-микроскопические фотографии рис. 1.18, на которых показаны измененные зерна стекла из осадков восточной части Северо-Западной котловины. "Кружева" смектитов, разъедающих поверхность стекла, и комковатые примазки гидроксидов хорошо видны на снимках. Как следует из снимков (см. рис. 1.16 и 1.18), в осадках востока Северо-Западной котловины, по сравнению с западом, кислое стекло преобразовано более интенсивно. Это можно объяснить различными условиями существования осадков в этих районах. Данные даже мелкомасштабных карт свидетельствуют о том, что среднее статистическое значение теплового потока, равное в западной части котловины $-1,1$ м-кал/см²-с, увеличивается в районе поднятия Шатского (на склонах которого взяты образцы рис. 1.18) до $-1,4$ м-кал/см²-с. Повышенный тепловой поток, помимо того, что обычно несет повышенное количество вещества,

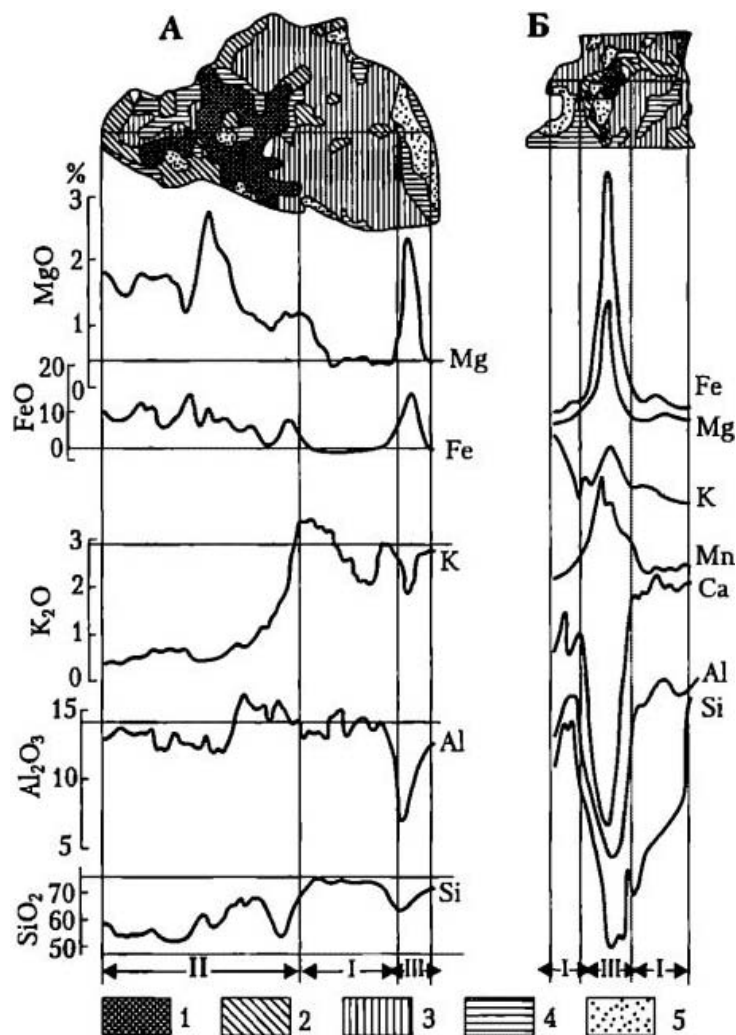


Рис. 1.17. Зарисовки зерен слабоизмененного стекла и профили поведения в нем элемента (микроанализатор Cameca MS-46)

А – обр. 2, скл. 52; Б – обр. 65, скл. 49. Зоны: I – практически неизмененного стекла, II – постепенного преобразования стекла, III – резкого преобразования стекла. Отражательная способность зерна относительно неизмененного стекла: 1 – значительно ниже, 2 – незначительно ниже, 3 – отвечает стеклу, 4 – незначительно выше, 5 – значительно выше; горизонтальная линия на зарисовке – направление профилирования

создает и иные, более высокотемпературные условия, как разложения исходного материала, так и минералообразования. К сожалению, на образцах осадков океана нам не удалось обнаружить таких же убедительных, как для смектитов, свидетельств образования цеолитов на основе кислого стекла.

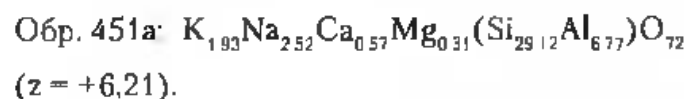
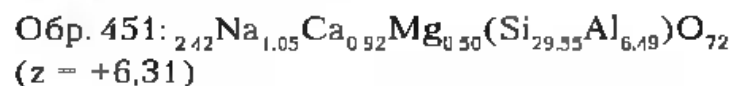
Очевидные переходы кислого стекла в клиноптилолит мы наблюдали в цеолитизированных в озерных условиях пепловых туфах Монголии.

Детали этого процесса характеризуются серией фотографий, представленных на рисунке 1.19. На переднем плане снимка а (увеличение 2000)

отчетливо выделяется “рогулька” исходного стекла, которая на этом снимке, а тем более в оптическом микроскопе (даже при максимальных увеличениях) кажется не измененной. При большем разрешении эта “неизмененность” уже не представляется такой очевидной (см. рис. 1.19б, в, увелич. 5 000), а увеличение в 20 000 раз (см. рис. 1.19д), позволяет увидеть, что стекла как такового уже почти нет. То, что мы наблюдаем в оптическом микроскопе как стекло, оказывается полной псевдоморфозой по нему мельчайших (порядка 1 мкм) кристаллов цеолита, т.е. цеолитообразование в данном случае происходит непосредственно в геле растворяющегося стекла путем его перекристаллизации.

Экспериментально процесс растворения стекла в условиях нейтральных или слабощелочных pH и температур около 25°C (что отвечает параметрам цеолитообразующих вод палеоозер) исследован Ф. Уайтом [White, 1984]. Динамика этого процесса отражена на графике (рис. 1.20), из которого следует, что растворение обусловлено в основном выносом SiO_2 из исходного стекла при очень низкой или практически полной неподвижности остальных компонентов. Медленный вынос SiO_2 в реальных обстановках старения стекла неизбежно приводит к нарушению его первоначальной структуры, разрыву существующих и образованию новых связей, стабильных в данных физико-химических условиях.

Очевидно, что с учетом идущей параллельно с выносом SiO_2 гидратацией стекла, стабильной минеральной формой его перекристаллизации являются цеолиты. При этом исходный химический состав стекла может полностью обеспечить концентрации элементов новообразованных цеолитов. Так, если пересчитать химический состав неизмененной тефры, состоящей на 90% из пепловых частичек стекла (табл. 1.10), то получится хорошо сбалансированный состав клиноптилолита, отвечающий формулам:



Следует отметить, что направленность в подвижности компонентов при растворении витрокластического туфа близка (см. рис. 1.20б). В этом случае по сравнению с растворением стекла повышается выход в раствор катионов, что в реальной среде может способствовать кристаллизации цеолитов и других аутигенных минералов из раствора.

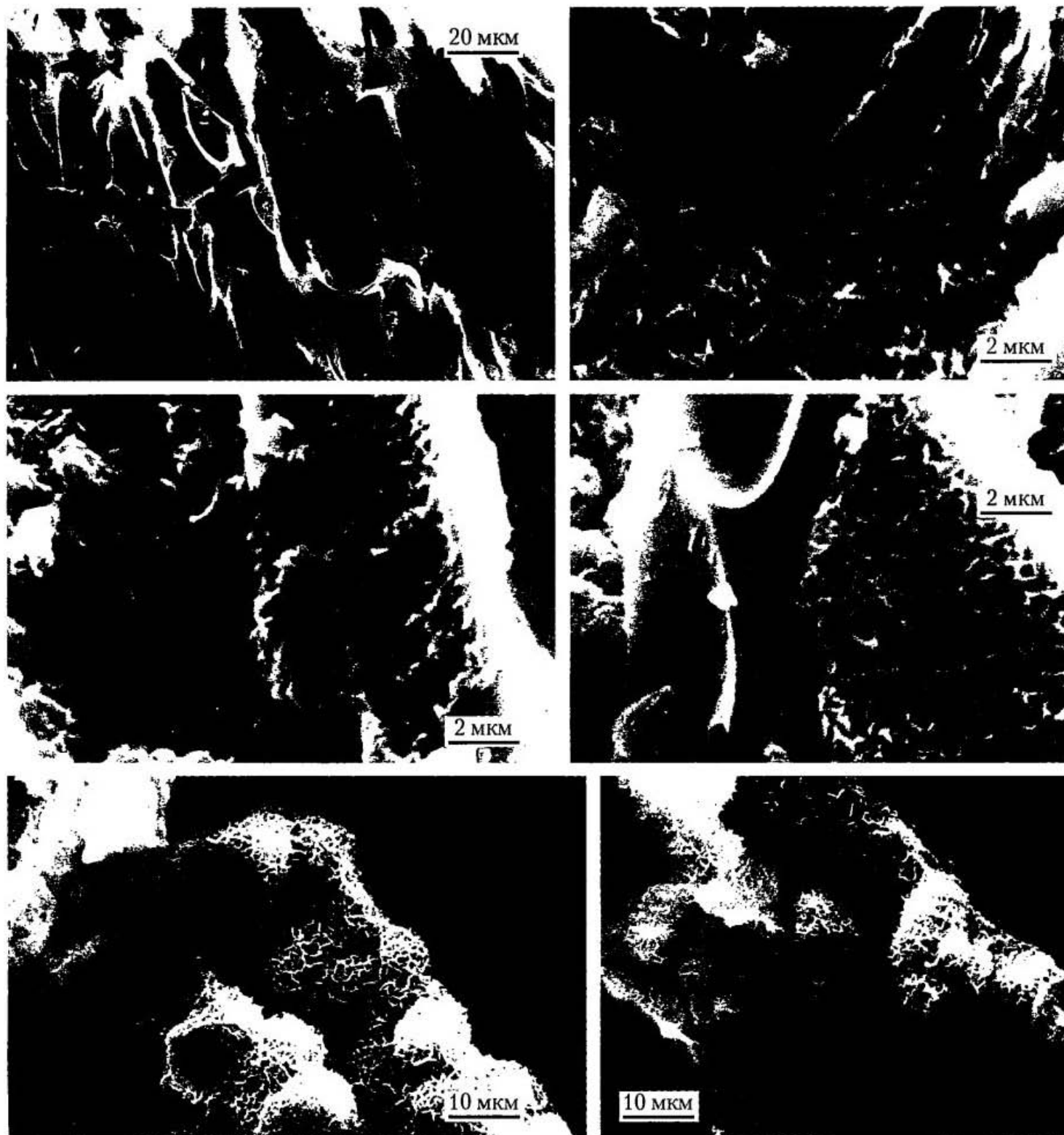


Рис. 1.18. Начальные стадии формирования псевдоморфов глинистого минерала по кислому стеклу (неоген-четвертичные псыдки Северо-Западной котловины Тихого океана) (РЭМ)

Естественно, что процесс растворения максимально развит в граничной зоне стекло– поровое пространство. Поэтому синтез цеолитов особенно интенсивно протекает именно в краевых зонах растворяющихся частиц витрокластике как

вследствие того, что эти зоны наиболее изменены (превращены в гидрогель), так и из-за наличия свободного пространства, благоприятствующего росту кристаллов. При этом скрытокристаллические разности цеолитов,

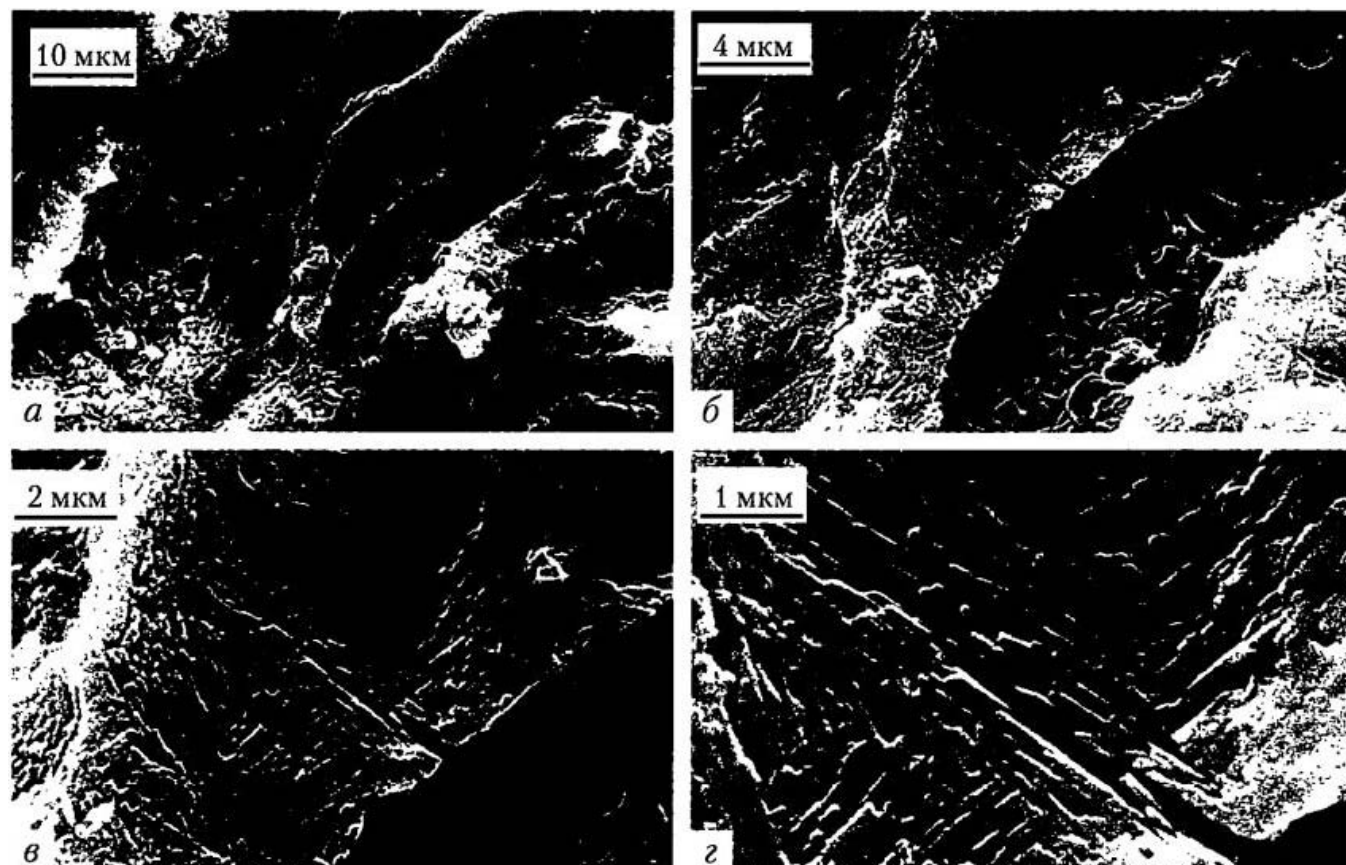


Рис. 1.19. Твердофазовое замещение пепловой частички стекла клиноптилолитом (РЭМ)

а — “рогулька” стекла при увел. 2000 кажется неизменной; *б* — то же, увел. 5000, видны неровности на поверхности стекла и лейсты смектита в поровом пространстве; *в, г* — при увел. 10000 и 20000 видно, что неровности на поверхности стекла представляют собой мелкие кристаллы клиноптилолита, образующие по стеклу полную псевдоморфозу

развивающиеся непосредственно в теле отдельных зерен стекла, являются как бы затравками для формирования крупных кристаллов.

Особенно отчетливо сочетание процесса перекристаллизации, растворения стекла и синтеза цеолитов при этом видно на снимке, сделанном с участка туффита, состоящего из “рогулек” стекла, в которые погружена песчинка осадочного кварца (рис. 1.21).

Реликты стекла отчетливо видны в левой части рис. 1.21б. Перекристаллизация начинается во внутренней части стекла, и постепенно к его периферии облик новообразованных кристаллов клиноптилолита проступает все более отчетливо.

Наиболее хорошо образованные кристаллы отмечаются на границе стекло–поровое пространство и вокруг кварцевой песчинки. Это цеолитовое окружение осадочных частичек кварца чрезвычайно характерно для породы и объясняется, как нам представляется, синтезом цеолитов из “расплавшегося” вокруг кварца геля, образующегося при неполном растворении стекла. На приведенном снимке отчетливо видна подтверждающая

это предположение связь исходного стекла и цеолитовой оторочки, развивающейся вблизи кварца (см. рис. 1.21б). Как следствие можно отметить растворение и перекристаллизацию в кристобалит внешних зон самого кварца (см. рис. 1.21г).

Этот механизм является как бы переходным между превращениями стекла в нейтральных средах (когда на фоне медленного растворения происходит изохимическая диффузионная перестройка структуры стекла в структуру клиноптилолита) и растворением стекла в щелочных средах (выноса из стекла ряда компонентов и кристаллизации цеолита или из растворов, обогащенных этими и привнесенными компонентами, или из остаточного гидрогеля).

Основное стекло. Выше было показано, что на начальных стадиях преобразования кислого стекла по его поверхности начинают развиваться комковатые рентгеноаморфные образования, обогащенные Fe, Mg и другими компонентами. В основном стекле этот процесс обычно проявлен более интенсивно. На начальных стадиях взаимодействия

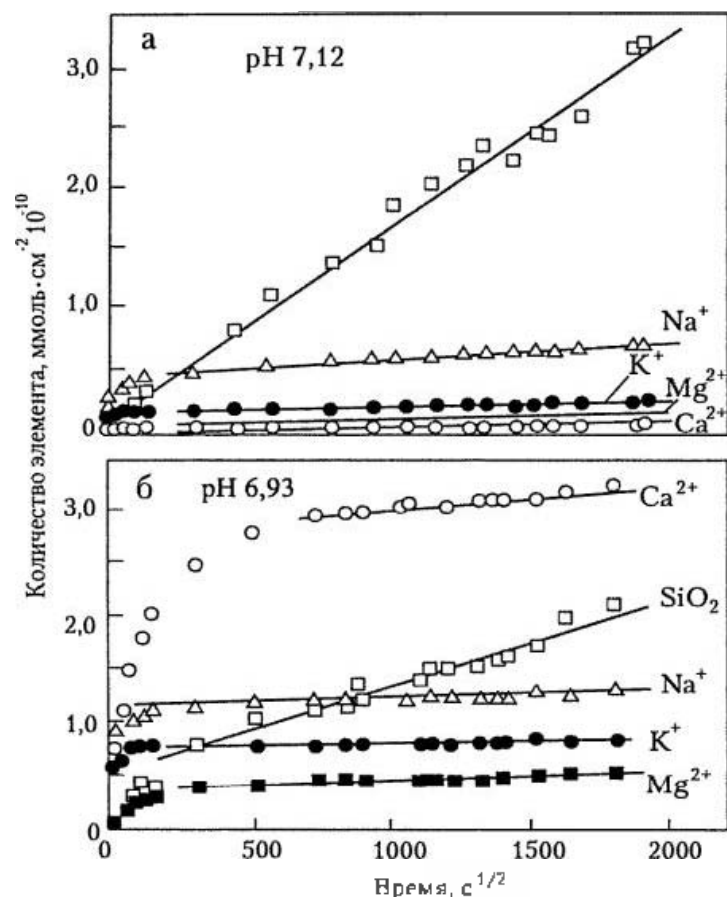


Рис. 1.20. Экспериментальные данные по растворению кислого стекла (а) и туфа (б) при температуре 25°C [White, 1984]

основного стекла с океанической водой по его поверхности развиваются не только отдельные комковатые выделения, но и их корки, и протяженные зоны. Эти образования - 150 лет назад были названы "палагонитом" [Waltershausen, 1853]. Позднее термин "палагонит", получил четкое оп-

ределение в работе М Пиккока и Ф. Фуллера [Peacock, Fuller, 1928]. Палагонитом они предложили называть только гидратированные гели, возникающие непосредственно при изменении закалочного прозрачного стекла сидеромелана. В дальнейшем процесс превращения основного стекла в его гидратированную разновидность - палагонит - широко изучался многими исследователями на различных объектах [Куплетский, 1940; Ляхович, 1957; Гелтнер, 1977; Jonson, 1961; Bonatti, 1965; Nay, Iijima, 1968; Ноппогез, 1972 и многие другие]. Опираясь на результаты, полученные в перечисленных работах, ниже на собственном материале попытаемся показать как происходит вторичное минералообразование по матрице основного стекла, при этом палагонит и его разновидности - гель-палагонит, фибропалагонит и другие, как правило, являлись промежуточными рентгено-аморфными фазами перед кристаллизацией собственно кристаллических фаз - вторичных минералов. Поэтому ниже в какой-то степени палагониту также уделяется некоторое внимание.

Основной объект изучения - стекловатые оболочки пиллоу-лав толщ базальтов мощностью 550 м, пройденных скв. 395А 45-го рейса DSDP, расположенной на западном фланге рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта (23° с.ш., 46° з.д.). Поверхностная зона представляет собой сильно измененное, палагонитизированное сидеромелановое стекло, рассеченное трещинами, залеченными ассоциацией вторичных минералов. Стекло черное, слабо просвечивающее или в тонких сколах зеленовато-коричневое прозрачное с раковистым изломом и незначительной пористостью (размер пор 20-25 мкм), показатель преломления - 1,590. Стекло слабо раскристаллизовано и содержит до 1% вкрапленников све-

Таблица 1.10

Химический состав кислого стекла (обр. 451) и тефры (обр.451а)

Компонент, %	Обр. 451	Обр. 451а	Компонент, %	Обр. 451	Обр. 451а
SiO ₂	68,58	68,76	H ₂ O ⁺	5,89	-
TiO ₂	0,24	0,30	H ₂ O ⁻	0,92	-
Al ₂ O ₃	12,80	13,56	п.п.п.	-	6,08
Fe ₂ O ₃	2,27	0,86	P ₂ O ₅	0,04	0,15
FeO	0,26	0,16	Сумма	99,51	99,53
MnO	0,06	0,08	SO ₃	-	0,02
CaO	2,01	1,25	F	-	0,23
MgO	0,77	0,50	CO ₂	-	0,11
Na ₂ O	1,27	3,07	H ₂ O _{общ.}	-	1,27
K ₂ O	4,40	3,57			

Примечание: Прочерк - компонент не обнаружен

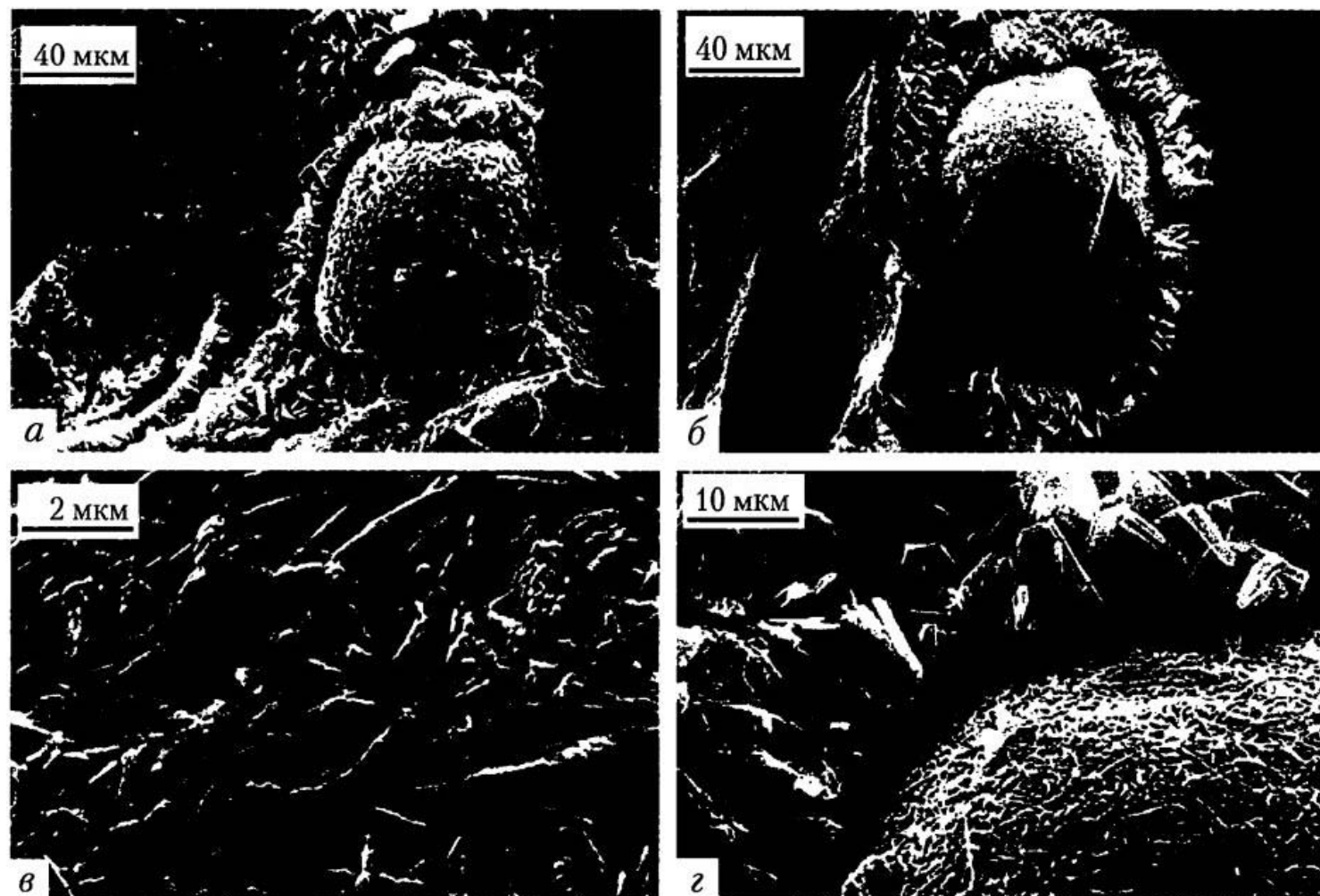


Рис. 1.21. Песчинки осадочного кварца, погруженные в цемент из пепловых частиц кислого стекла, местами раскристаллизованного в цеолиты (РЭМ)

а, б – песчинки кварца, окруженные стеклом, нераскристаллизованные части которого хорошо видны в левых частях снимков; *в, г* – фрагменты снимка *б*: *в* – псевдоморфозы тридимита по поверхности песчинки кварца, *г* – оторочка зерна кварца, состоящая из стекла, раскристаллизованного в клиноптилолит

жего оливина и основного плагиоклаза, которые беспорядочно распределены по всей его массе (рис. 1.22*а, б*).

Несмотря на то, что наблюдается четкая граница между сидеромеланом и палагонитом, во фронтальной зоне палагонитизации структура стекла изменяется, становится более рыхлой иногда трещиноватой, в стекле появляется большое количество пор и углублений различной величины и конфигурации. Эти поры полые со стороны стекла и заполнены комковатыми или рыхлыми образованиями со стороны палагонита (см. рис. 1.22*б-г*). Иногда пятнистый фронт палагонитизации зависит от первичных неоднородностей в исходном стекле и повторяет их конфигурацию. В этом слу-

чае микропористые участки палагонита не создают единой протяженной границы в стекле, а распределены в нем незакономерно расположенными пятнами (см. рис. 1.22*а*).

Независимо от фронтальных границ образующийся палагонит представляет собой пористое образование, в котором поровые пространства могут оставаться свободными, а могут заполняться чешуйчатым, комковатым или рыхлым веществом. Размер, форма, частота распределения, как поровых пространств, так и заполняющего их вещества, обуславливают характеристику самого палагонита – его твердость, цвет, полосчатость или зональность, оптические свойства. Непосредственно на границе с неизменным стеклом может находиться палагонит

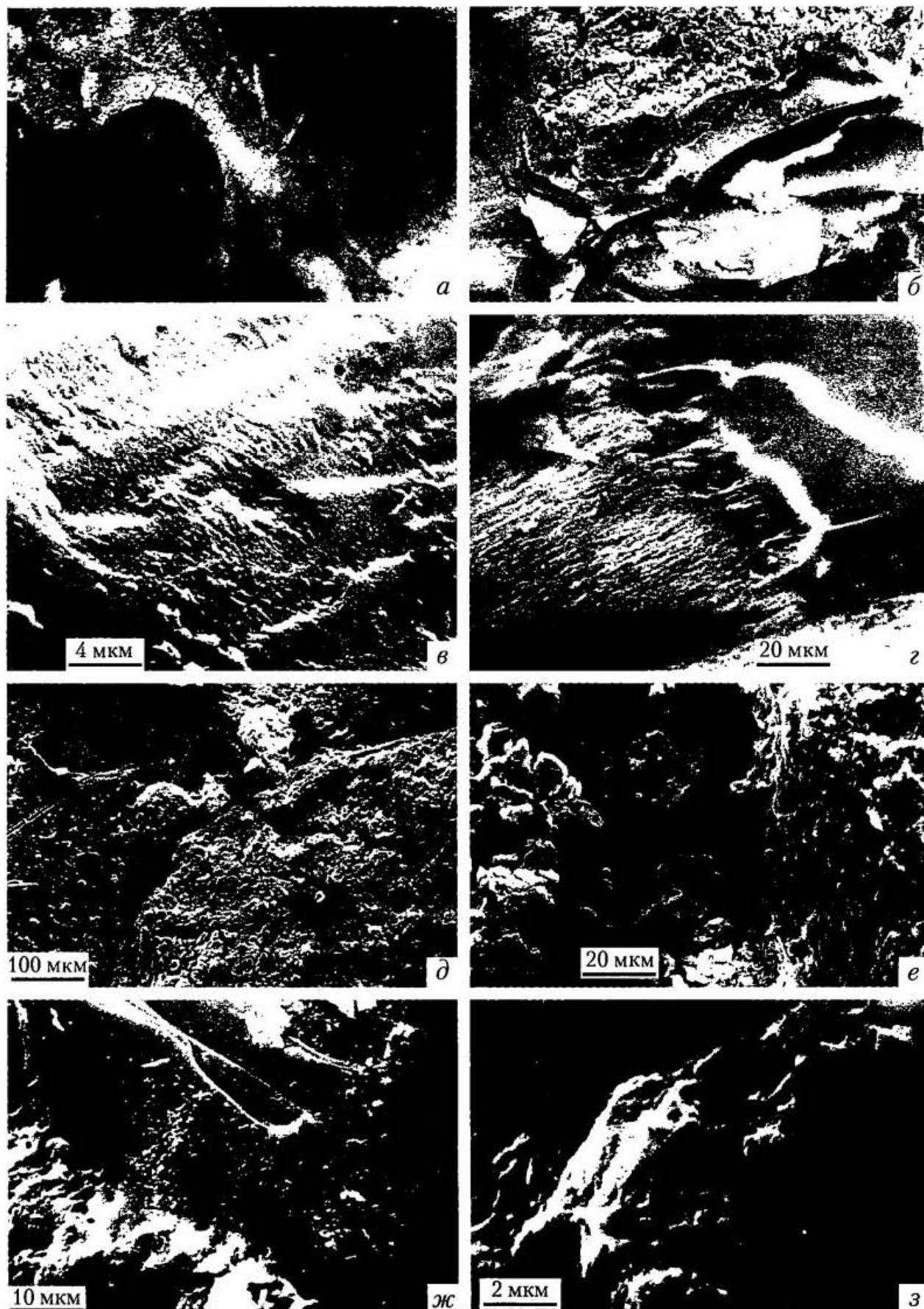


Рис. 1.22. Начальные стадии развития палагонита по стеклу основного состава (сидеромелановые оторочки пиллоу-лав, Серединно-Атлантический хребет, Атлантический океан)

а, б – взаимоотношения слоев палагонита: *а* – оптический микроскоп, ув. 40, без анализатора, *б* – РЭМ; *в-з* – фронты палагонитизации: *в* – трещинно-ячеистый, *г* – трещинный, *д, е* – пятнистый, *ж, з* – порово-пятнистый

любой степени субмикроскопической агрегатности. Палагонит этого типа соответствует выделяемому нами палагониту I, или начальному палагониту. Это рыхлое, пористое образование коричнево-, оранжево-, зеленовато-желтого цвета, непрозрачное, с жирным блеском, выделяющееся в оптическом микроскопе резкой шагреновой поверхностью. Показатели преломления — 1,510 и ниже со всеми переходами до 1,430, при этом, чем ниже показатель преломления, тем прозрачнее и светлее становится палагонит. Вещество рентгеноаморфно.

Недвупреломляющий палагонит I с постепенными переходами, и резкой границей может быть сопряжен с двупреломляющим светло-желтым палагонитом II, или фибропалагонитом. Фибропалагонит иногда присутствует на контакте с сидеромеланом, развиваясь без промежуточной стадии палагонита I. На рентгенограмме палагонита II на фоне широкого галлю в области 5,0–3,0 Å выделяются слабые рефлексы 13,8 Å смектита и 7,13 и 3,18 Å филлипсита, т.е. данное образование — это уже и не аморфный собственно палагонит, но и еще не сформировавшиеся минералы (смектит, филлипсит). В сканирующем микроскопе хорошо видны различия этих двух типов палагонита. В отличие от палагонита I (см. рис. 1,22*д,е*), в котором преобладают рентгеноаморфные частицы, фибропалагонит сложен частицами “начального” смектита, “паукообразно” расползающимися вокруг центральной аморфной частицы (см. рис. 1,23*а*).

Рассмотрим поведение отдельных химических компонентов в процессе формирования палагонита. Рентгеноспектральный анализ показывает, что образование палагонита I происходит вследствие резкого выноса из первичного сидеромелана Са и Na и обогащения новообразованной фазы К (рис. 1,24). При этом происходит не только внутреннее разрыхление структуры стекла, но и внешнее, что выражается в появлении на его поверхности пор различного диаметра, которые заполняются рентгеноаморфным веществом. Помимо этих ведущих компонентов, в начальной стадии процесса изменения стекла из последнего начинают слабо выводиться Si, Al и Mg; вынос этот растет по мере перехода палагонита I в палагонит II (фибропалагонит). Подвижность компонентов в исходном субстрате настолько неоднородна, что, зондируя зерна палагонита, трудно найти участки одинакового химического состава. Можно только судить об определенной направленности процесса. Из фибропалагонита полностью выносятся Са, Mn, частично Na и Mg, в нем концентрируются Fe, Ti. Всегда отмечающееся зна-

чительное повышение содержания Fe, колеблющееся в значительных пределах (15–20% и более), приводит к концентрации его в виде тончайших рудных оболочек, а также скоплений в краевых зонах фибропалагонита (рис. 1,25). Обогащение внутренних и частично внутренних зон фибропалагонита подвижными Fe и Mg может приводить к кристаллизации железистого смектита. Оторочка высокодвупреломляющего смектита на границе фибропалагонита и стекла хорошо видна на снимке рис. 1,25.

Таким образом, постепенный сброс большинства компонентов, слагавших первичное стекло, приводит к резкому обогащению оставшегося субстрата Si и Al, что обуславливает возможность обособления алюмокремниевых гидрогелей. Извлеченный из породы такой “гидрогель” представляет собой белое, просвечивающее твердое вещество с показателем преломления 1,465. В поляризованном свете выявляются характерные для коллоидных образований крестообразные фигуры поляризации (см. рис. 1,25). Взаимодействуя с натрием и принесенным калием, этот гель может кристаллизироваться в филлипсит. Снимки в электронном микроскопе (рис. 1,25, 1,26, 1,27) показывают полную постепенность перехода от палагонита к Si-Al-гидрогелю и далее к филлипситу. Переход от палагонита к гидрогелю фиксируется только по исчезновению пористой структуры палагонита и появлению сети микротрещин, возникающих, вероятно, из-за усадки геля при начальной кристаллизации цеолита.

Очень важно обратить внимание на то, что на границах каждого этапа изменения структуры (переходы: палагонит I → фибропалагонит, фибропалагонит → Si-Al-гидрогель, Si-Al-гидрогель → зародышевый филлипсит, зародышевый филлипсит → полнокристаллический филлипсит) наблюдается сброс рудных компонентов и формирование из них рудных выделений. На снимках электронного микроскопа рудные выделения кажутся комковатыми образованиями неправильных форм (см. рис. 1,26, 1,27), но при меньших увеличениях оптического микроскопа видно, что они образуют закономерно ориентированные оторочки на границах фаз (см. рис. 1,25). Изменение состава остаточного субстрата после очередного сброса рудных компонентов фиксируется изменением его (субстрата) оптических свойств. Так, показатель преломления филлипсита изменяется от 1,476 до 1,482.

Положение филлипсита и взаимоотношения его с палагонитом хорошо видны на рис. 1,25. Филлипсит занимает осевую площадь между двумя реликтами палагонитизированного сидеромелана,

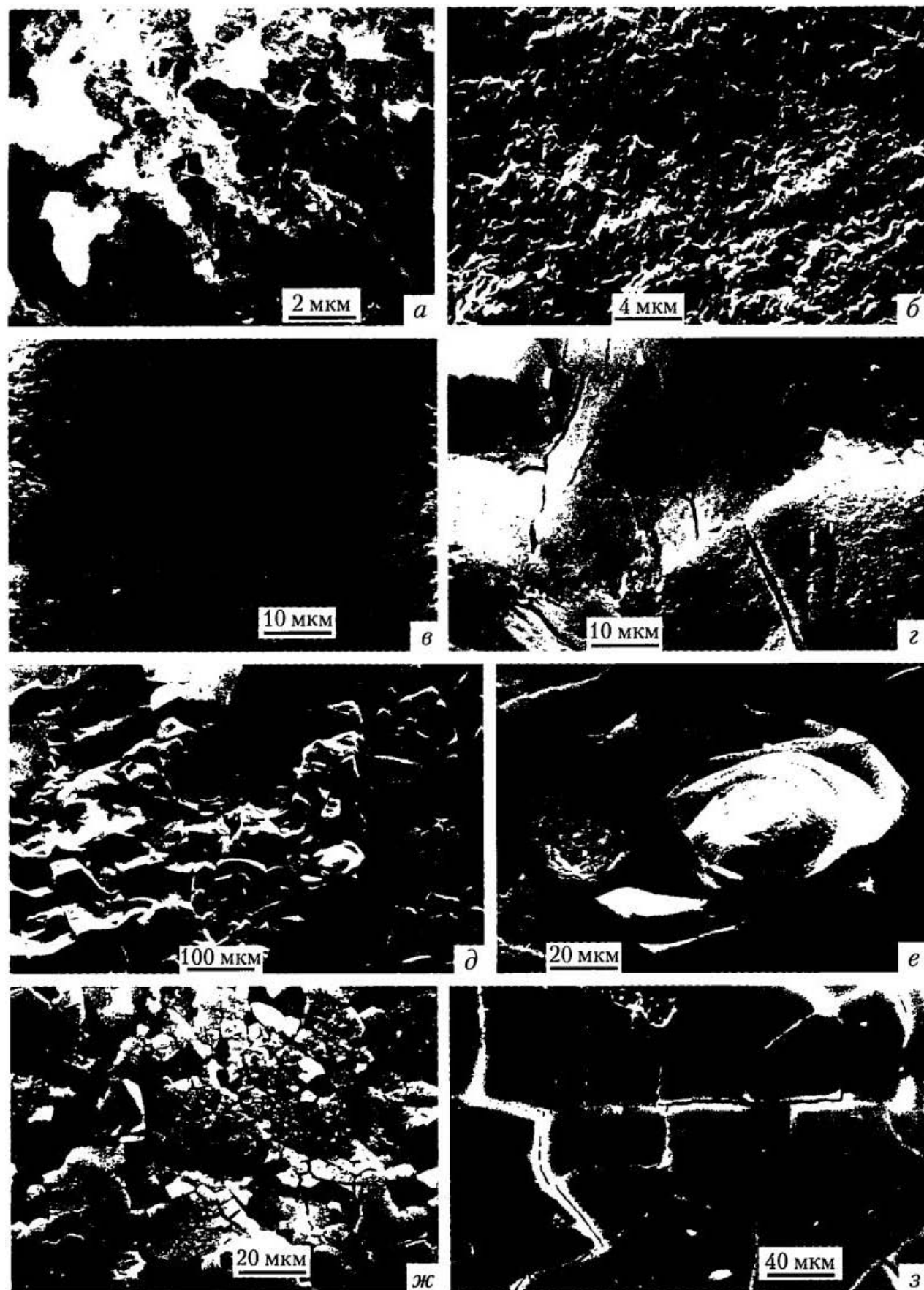


Рис. 1.23. Структуры фибро- (а-в) и гель-(г-ж) паллагонита (РЭМ)

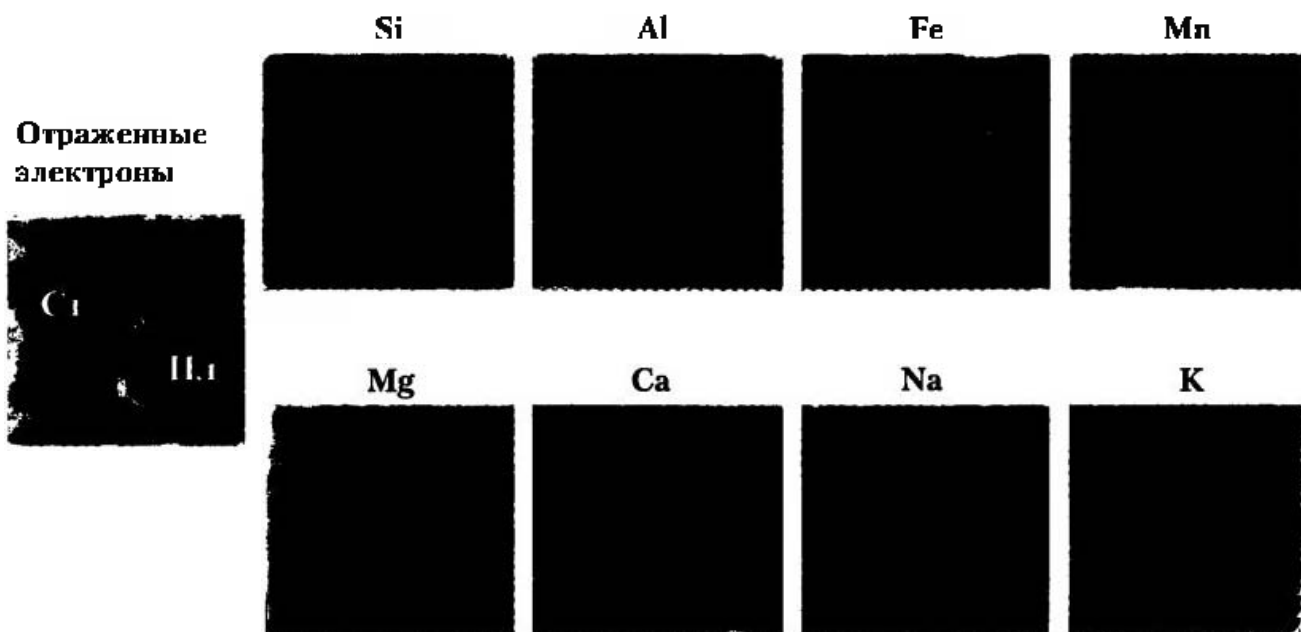


Рис. 1.24. Поведение элементов в процессе палагонитизации основного стекла

Ст - стекло основного состава, Пл - палагонит

но его нельзя рассматривать как цемент между обломками палагонитизированного стекла. Рост филлипсита происходит из нескольких центров непосредственно из гелевидной фазы разложившегося стекла, присутствующего не только в боковом оформлении, но и в цеолитовой массе в виде отдельных реликтов. Такой процесс метасоматического развития, роста и заполнения трещин под воздействием кристаллизующихся новообразованных фаз хорошо известен и очень детально описан в исследованиях, посвященных онтогении минералов [Жабин, 1979]. Большая кристаллизационная сила филлипсита обуславливает прекрасное оформление кристаллов и "головок" цеолита (см. рис. 1.25, 1.26, 1.27). Одновременно с образованием филлипсита происходит обособление и как бы стягивание коллоидных рудных стустков и скоплений, состоящих из Fe, Mn с несколько повышенными содержаниями Mg и Ca. Возможно, что в этих рудных стустках пока отсутствуют определенные минеральные фазы и они лишь представляют "банк" для последующего высвобождения рудных компонентов или формирования определенных минеральных фаз. Наиболее поздняя фаза – хорошо окристаллизованный Mg-Fe смектит, формирующийся в интерстициях между округлыми, похожими на ромашки друзовидными сростками филлипсита (см. рис. 1.25, 1.27). Под сканирующим микроскопом отчетливо видна волокнисто-ячеистая структура Mg-

Fe-смектита, в центре которой расположены мелкие чисто марганцевые выделения (см. рис. 1.27).

Изложенный материал позволяет представить процесс разложения сидеромеланового стекла при взаимодействии его с океанической водой в виде следующих, как параллельно, так и последовательно идущих стадий:

1) вынос из стекла Ca, Na, Mn, привнос воды и K, "разрыхление" структуры стекла и формирование многочисленных поровых пространств;

2) образование на основе стекла начального палагонита (I) и вслед за ним или одновременно фибропалагонита. Процесс сопровождается частичным выносом и перераспределением Si, Al, Fe, Mg, Ti и привносом K;

3) дифференциация палагонита и фибропалагонита на отдельные фазы: а) раскристаллизация фибропалагонита в Fe-смектит; б) выделение по внешним границам палагонита и стягивание в отдельные скопления рудных компонентов (Fe, Ti, Mn и Mg); в) обособление обогащенного Si и Al остаточного гидрогеля; г) кристаллизация Si-Al-гидрогеля при использовании Na и привносе K в филлипсит; д) формирование хорошо окристаллизованного Mg-Fe-смектита, параллельно с которым выделяется поздний Mn-рудный минерал.

Три основные фазы дифференциации палагонита представлены в табл. 1.11. В зависимости от

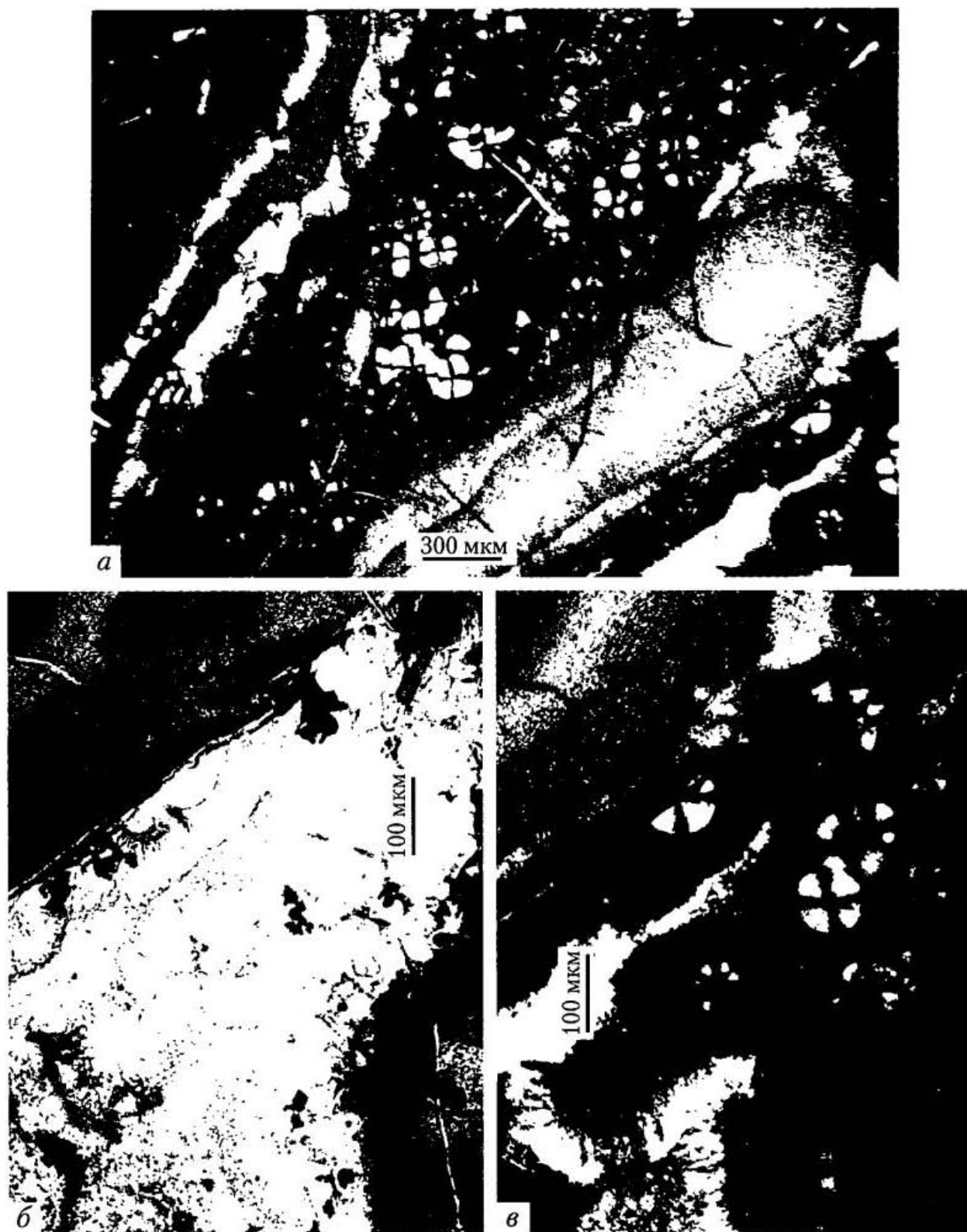


Рис. 1.25. Минеральные ассоциации палагонитизации

а – общий вид, фрагмент слабо раскристаллизованного стекла хорошо виден в левом верхнем углу снимка, стекло оторочено каймой слабо и сильно двуупреломляющего палагонита; линза такого же палагонита расположена выше правого нижнего угла снимка, она не имеет видимой связи со стеклом; в центральной и крайней правой части снимка видна ассоциация филлипсита, смектита и рудного минерала (оптический микроскоп, с анализатором); *б*, *в* – центральная зона снимка *а*: *б* – (без анализатора), хорошо видны розетки Филлипсита и черные выделения рудного минерала, *в* – с анализатором, видны тельевые фазы (крестовидное двуупреломление), из которых начинается раскристаллизация филлипсита на границе геля и кристаллического филлипсита, а также филлипсита и смектита, видна оторочка из мелкой рудной сыпи

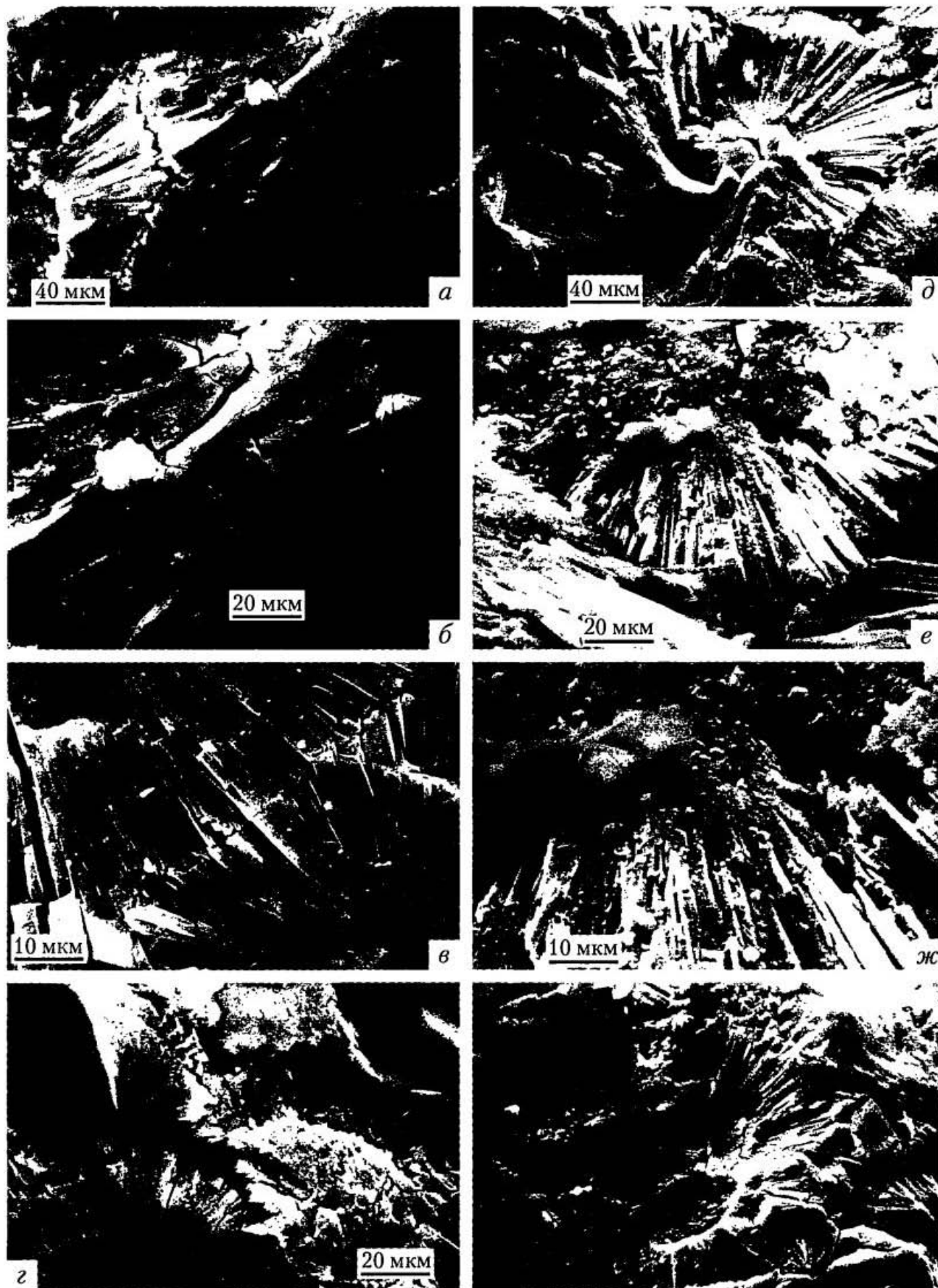


Рис. 1.26. Кристаллизация филлипсита по матрице основного стекла (РЭМ)

а, б – переход стекла в филлипсит через гель-палагонит; *в, г* – раскристаллизация стекла в филлипсит без промежуточных палагонитовых фаз; *д-з* – раскристаллизация фибро- и гель-палагонита в филлипсит, хорошо видны комковатые выделения рудной фазы на границе палагонита и начальной стадии роста кристаллов филлипсита



Рис. 1.27. Процесс формирования минеральной ассоциации стекло–палагонит–филлипсит–рудные (Fe, Mn) минералы–сметит (РЭМ)
 А – панорама стадий кристаллизации филлипсита (фрагмент "разетки", см. рис. 1.25). В самом нижнем левом углу снимка видно стекло, переходящее в фибропалагонит, который в свою очередь преобразуется в гель-палагонит и далее в филлипсит. На границах всех стадий виден "сброс" комковатых выделений рудных фаз. Венчает всю ассоциацию хорошо окристаллизованный сапонит. Свободные трещины формируются на границах разных фаз и кристаллов

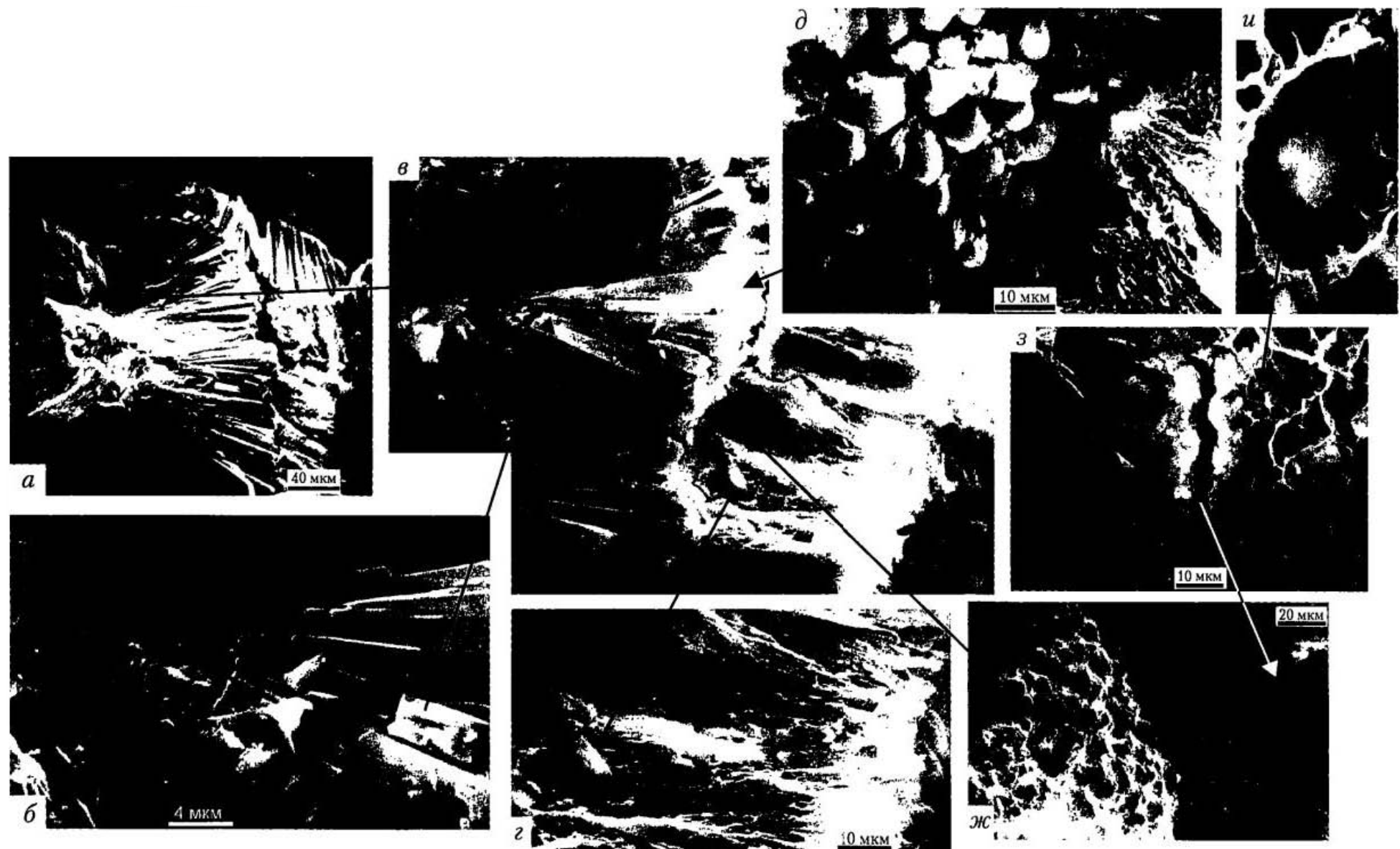


Рис.1.27 (окончание)

Детали снимка А: *а, в* – общий вид изменяющегося зерна; *в* – ассоциация (гель-палагонит)–филлипсит–сапонит; *б* – выделения рудного минерала на границе геля-палагонита и корневых частей кристаллов филлипсита; *д* – форма “головок” кристаллов филлипсита; *з* – волокнистые кристаллы сапонита; *ж* – отпечатки форм “головок” филлипсита на внутренней стороне выделений сапонита; *з* – форма внешней стороны кристаллов сапонита (вид сверху); *и* – выделения марганцевого минерала внутри глинистых волокон. Стрелками показаны участки последовательного увеличения РЭМ

Фазы процесса палагонитизации

Фаза I	Фаза II	Фаза III
Палагонит I Фибропалагонит Si-Al-гель-палагонит	Рудные обособления Fe, Mn (с Mg и Ca) Fe-сметит Филлипсит	Mg-Fe-сметит Рудные обособления Mn

условий процесс может прекратиться на любой из минеральных стадий.

Таким образом, при взаимодействии основного стекла с морской водой происходит диффузионно-инфильтрационное перераспределение исходных компонентов, приводящее к возникновению новых минеральных фаз, зонально распределенных в пределах первоначального объема, занимаемого твердой фазой – стеклом, или сопровождающееся некоторым увеличением объема за счет образования трещин метасоматического роста под действием кристаллически “сильных” минералов – филлипсита, сметита. Наличие резких границ между зонами не противоречит диффузионному процессу, а, как показано экспериментальными работами [Зарайский, 1969], характерно для него. Вследствие этого более позднее образование минеральных фаз является не цементирующим заполнением открытых трещин в сидеромелане, а процессом метасоматического перерождения первичного вещества в ассоциацию парагенетически связанных гидратированных вторичных минералов.

Завершая настоящую главу, отметим, что на первых постседиментационных стадиях, при отсутствии экстремальных физико-химических ситуаций, наиболее реакционноспособными компонентами сформированного осадка являются структурнонеупорядоченные твердые фазы. При взаимодействии с водой и поровыми растворами эти фазы начинают растворяться. В зависимости от параметров окружающей среды процесс растворения идет с разной скоростью. При низкой скорости растворения возможна только диффузионная подвижка компонентов внутри

твердой фазы и формирование связей той или иной степени порядка, между компонентами. При этом возможна твердофазная перекристаллизация первичной структурнонеупорядоченной фазы в кристалл. Эта перекристаллизация может быть точечной, локальной, при которой внутри материнской фазы возникают зародыши новообразований. Состав новообразованной фазы должен при этом полностью соответствовать составу первичной матрицы. Если различия в химическом составе поровых растворов и растворяющейся фазы значительны, то на фоне медленного растворения возможна перестройка первичной структуры с привнесом – выносом компонентов и формирование новообразований, отличных по составу от состава основы. Такие новообразования обычно распределены в краевых частях растворяющегося вещества. Формированию новообразований способствует разрыв слабых связей внутри твердой фазы и формирование на ее поверхности отрицательно заряженных реакционноспособных комплексов, компенсирующих заряд присоединением катионов из окружающего раствора. Кроме того, медленный вынос части подвижных компонентов из основы может обогащать ее остаточную часть неподвижными компонентами, и из них могут формироваться вторичные фазы нового химического состава и нового структурного порядка. Быстрое растворение первичных фаз или превращает их в гели, или поставяет составляющие их компоненты в поровые растворы. Гелевые фазы в дальнейшем могут уплотняться при потере ими воды, а из поровых растворов новообразованные минералы могут кристаллизоваться и заполнять свободные пространства.

Особенности формирования цеолитовых глин

В предыдущей главе было показано, что в приповерхностной зоне в постседиментационную стадию наиболее реакционноспособной частью осадка является водонасыщенный кремнезем и что он достаточно легко превращается в смектиты и цеолиты. Из этого следует, что в тех условиях, когда в зону седиментации попадают реликты кремневых организмов или обогащенные стеклом тефры, следует ожидать трансформации $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в смектитовые или смектит-цеолитовые глины.

Интервал температур и давлений, в пределах которого цеолиты могут существовать, присущ самой верхней части осадочного чехла (при нормальных тепловых характеристиках). В этой зоне из алюмосиликатов, помимо цеолитов, стабильны только смектиты — их преобразование (образование смешанослойных структур) еще не начинается или находится в самой начальной стадии. Поэтому для данной зоны даже смектиты не являются информационными минералами. Кроме того, смектиты зоны седиментации часто привнесены из различных источников сноса, не являются аутигенными, и их постседиментационная история только начинается. Цеолиты слишком нестойки для того, чтобы был возможен их механический привнос. В осадке образование цеолитов начинается сразу после его седиментации, иногда даже до полной литификации. Подвижные структуры и переменный катионный состав делают цеолиты единственными алюмосиликатными минералами — информаторами условий минералообразования в самых приповерхностных зонах осадка на стадиях как раннего, так и более развитого диагенеза. При изучении диа-, катагенетических процессов именно эта зона (от стабильно существующего смектита до образования на его основе смешанослойных структур) обычно остается вне внимания. Как правило, исследуются или раннедиагенетические про-

цессы, связанные с садкой аутигенных минералов, или уже более поздние, когда перестройка структур минералов обусловлена погружением на значительные глубины и зависит от повышения температуры и давления. Изучение цеолитовых, цеолит-смектитовых пород может пролить свет на процессы, которые происходят в литифицированном осадке в условиях относительно постоянных приповерхностных и приповерхностных температур и давлений и оттенить роль состава и свойств растворов, пропитывающих приповерхностную и приповерхностную зоны осадочных пород.

Имея в виду образование цеолитов, следует помнить, что эти минералы стабильны в нейтральных или щелочных средах. Поэтому цеолиты могут осаждаться из растворов только при относительно высокой концентрации в них кремнезема или, при метасоматическом образовании, наличии в осадке реакционноспособных биогенного или абиогенного опала, вулканического стекла, полевых шпатов. В реальных обстановках приповерхностной зоны цеолит-смектитовые глины чаще встречаются в районах распространения туфогенных пород или осадков, богатых биогенным кремнеземом — радиоларитах, диатомитах и т.п.

Образование цеолитовых глин при метасоматическом замещении вулканического стекла основного состава. Как показано в предыдущей главе, нет сомнения в том, что большая часть глубоководных смектитовых и смектит-цеолитовых глин является аутигенной и образовалась благодаря метасоматическому замещению первичного вулканического стекла [Коссовская и др., 1975; Лисицына, Бутузова, 1976 и многие другие]. Это подтверждает и серия фотографий глубоководных "красных" целитовых глин Тихого океана (рис. 1.28). Съемка на сканирующем электронном микроскопе хорошо высвечивает структуру этих

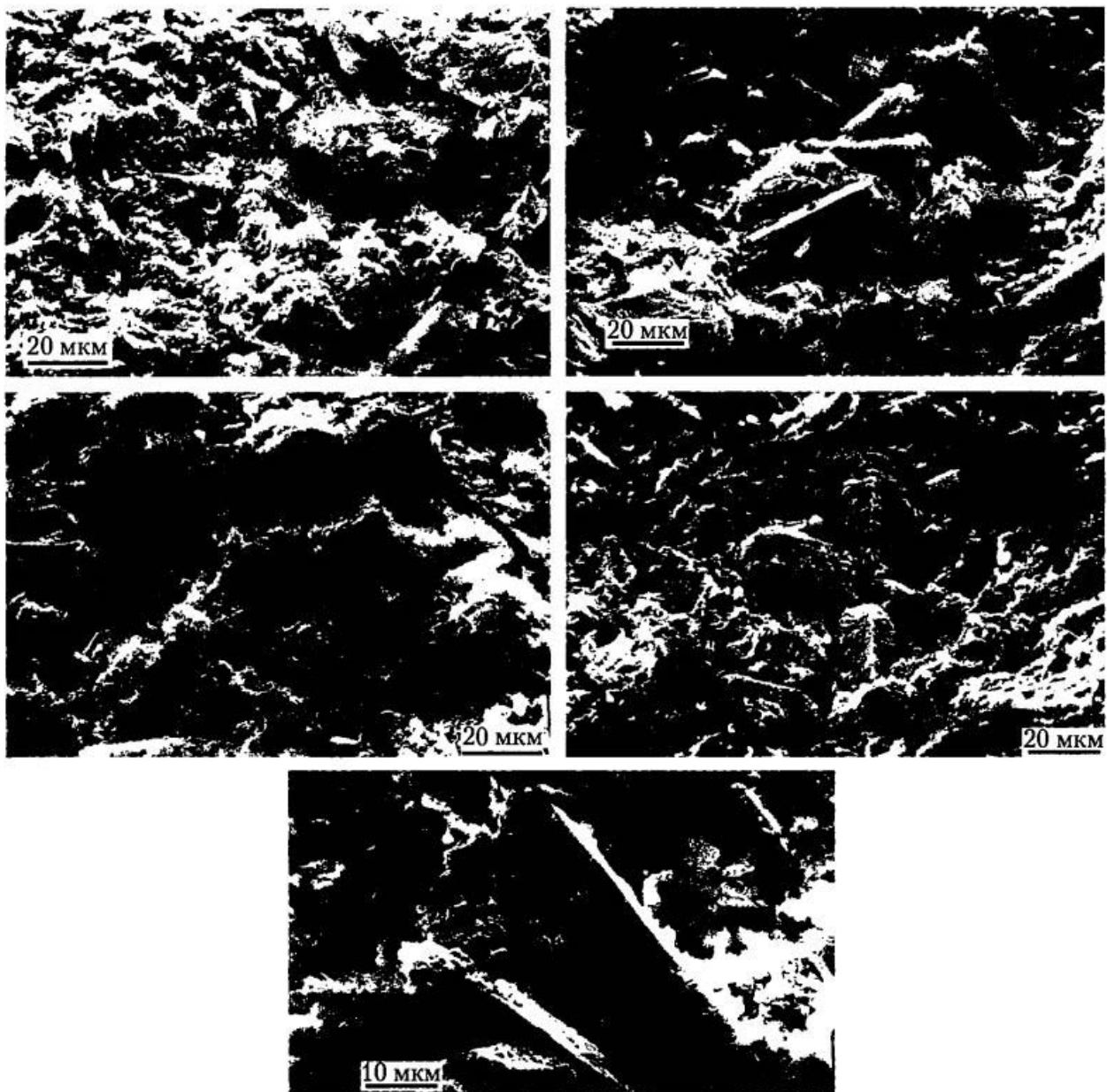


Рис. 1.28. Глубоководные “красные глины” (Тихий океан)
Хорошо видна форма кристаллов филлипсита

глин. Видны частично замещенные смектитом реликты исходного стекла и погруженные в смектитовый “цемент” кристаллы филлипсита. Цеолит, так же, как и смектит, метасоматически замещает первичное стекло и образуется в свободных пространствах. Но обращает на себя внимание “несвежий”, палеотипный облик кристаллов филлипсита, по которым, так же как и по стеклу, развиваются ажурные листочки смектита (рис. 1.29). Такое поведение аутигенных минералов в ассоциации стекло-смектит-цеолит ставит вопросы об их взаимосвязи и времени образования. Ответы на эти вопросы относительно осадков океана дать трудно вследствие того, что материалы по составу и строению глубоководных океаничес-

ких глин фрагментарны, т.к. отбор образцов ведется пробобборниками или при бурении и нет общей детальной картины распределения вторичных минералов по разрезу и простиранию, а также неясна картина площадного распространения первичного материала и его однородности.

Возможность проследить и проанализировать стадии и закономерности формирования красноватых цеолитовых глин и сравнить их с аналогичными глубоководными океаническими осадками мы получили при изучении толщи измененных неогеновых тефр в центральной части Вьетнама [Петрова и др., 1997].

Цеолитизированные туфы расположены в ~20 км к северу от города Туа-Хао, в районе поселка Фу-

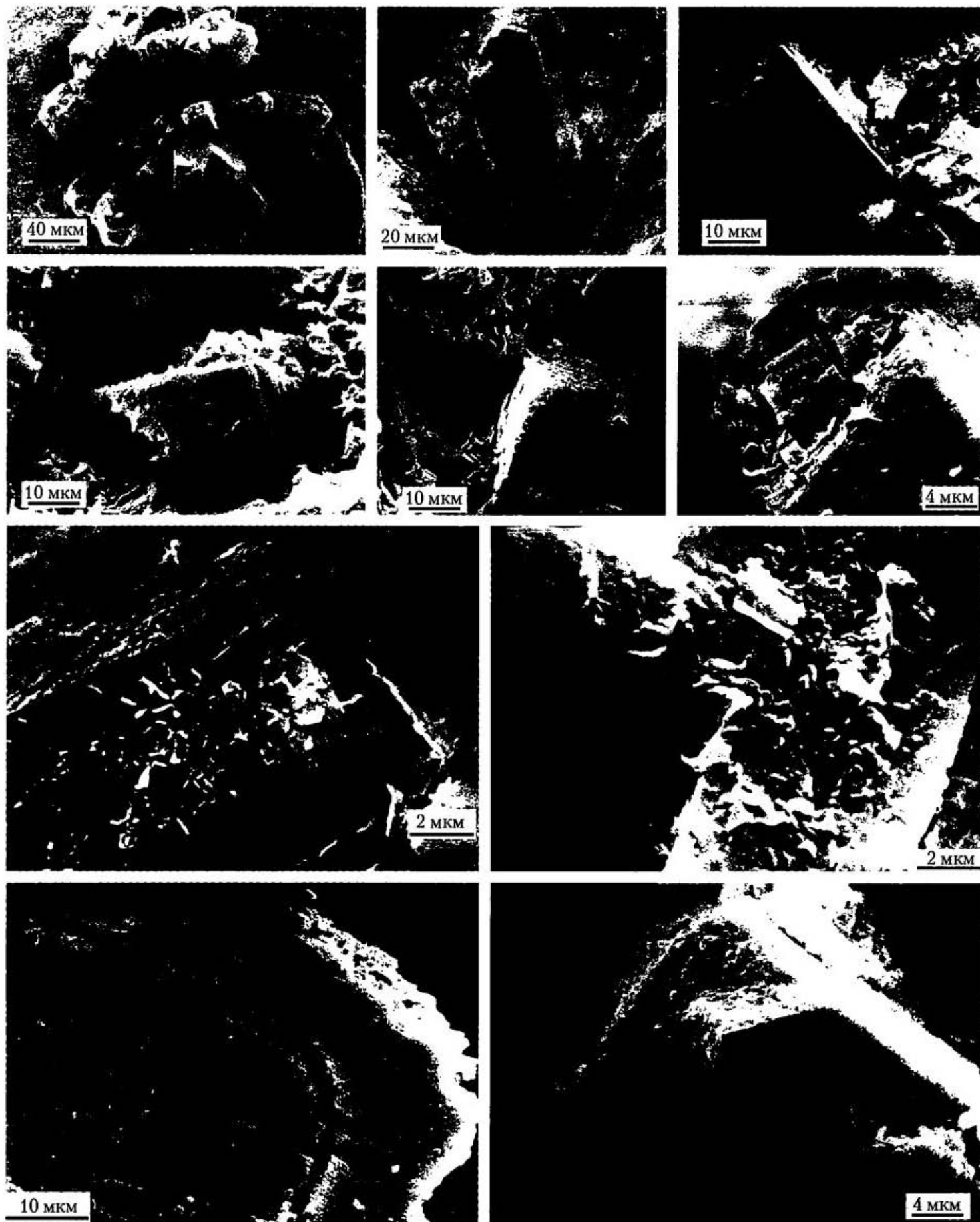


Рис. 1.29. Морфология кристаллов филлипсита "красных глин" Тихого океана (РЭМ)
 Хорошо видны структуры разрушения кристаллов и замещение филлипсита смектитом

Льюинг, непосредственно у подножья продуцирующей их вулканической постройки. Мощность разреза – 100 м. Видимые низы разреза обнажены в природном обрыве мощностью до 5 м (рис. 1 30) и представлены типичными отложениями пирокластического потока. По определению Т.С. Краевой [1977, стр. 8]: "Пирокластические потпки образуются в результате извержений, как правило, средней и кислой сильно взрывчатой лавы, во время эксплозий представляющей собой раскаленную газово-жидкую "эмульсию", в которую погружены обломки еще пластичной породы, обычно пемзовидной или собственно пемзы". Сходного типа породу наблюдаем и мы. На фото (см. рис. 1 30а) отчетливо видны фьяммеподобные выделения пемзы и обломки пемзовидных вспученных стекол, погруженные в псаммитовый и псефопсаммитовый туфовый цемент. Более того, в нижней части описываемого обрыва присутствуют глыбовые окатанные обломки базальтовых лав (см. рис. 1 30б), засыпанные тонким пеплом, что дает основание называть эти отложения агломератовыми туфами.

Краткое описание пород, слагающих разрез, и характер распределения в них аутигенных минералов представлены в таблице 1 12.

В нижней части разреза туф пирокластического потока имеет псаммитовую, реже псефопсаммитовую размерность, он светло-коричневого и беловатого цвета, разбит густой сетью мелких поздних трещин, в настоящее время иногда залеченных кальцитом. Туф кристаллолитовитрокластический. Содержание кристалло- и литокластов – 5% объема породы. Они погружены в стекловатый (ныне смектитизированный и цеолитизированный) цемент, состоящий из мелких остроугольных обломков базальтового стекла ($N = 1,580 - 1,587$), более чем на 90% замещенного смектитом, цеолитами, амфиболом и рудным ($Mn?$) минералом. Кристаллокласты – полевые шпаты и в меньшей степени кварц – не изменены. Среди литокластов развиты обломки трахибазальтов и пемзы. Пемза андезито-базальтового состава (N стекла 1,54–1,55), насыщена газовыми пустотами и рудной пылью. Аналогичный состав имеют и крупные фьяммевидные пемзовые выделения. Агломератовые обломки состоят из толеитовых базальтов иногда измененных.

Выше по разрезу (см. табл. 1 12) наблюдается переслаивание туфов, глинистых пород (бентонитов?) и диатомитов. Туфы принципиально аналогичны вышеописанным, но отличаются иногда возрастшим до 20 и реже до 40% содержанием кристалло- и литокластов. Равномерная структура и не очень большая мощность отдельных прослоев

туфов, вероятно, указывает на то, что они образовались в результате выпадения тефры из пепловых туч или пепловых облаков. Разные соотношения в количестве кристалло-, лито- и витрокластов и, соответственно, различия в составе туфов могут свидетельствовать о перерывах в эксплозивной деятельности и различной удаленности вулканических аппаратов, продуцирующих пеплы. Последнее еще больше подчеркивают прослои глиин и диатомитов, разделяющие туфы. Из всей последовательности туфовых слоев по петрографическому составу резко выделяется верхний, находящийся непосредственно под перекрывающим туфы мощным лавовым потоком толеитовых базальтов. Этот туф витрокристаллолитокластический с содержанием лито- и кристаллокластов до 60% и более. Состоит из обломков трахитового и пемзовидного базальта, плагиоклазов, реликтов темноцветных минералов. Эти компоненты погружены в плотное стекло, насыщенное тонкодисперсным рудным веществом. По положению в разрезе и характеру обломков происхождения этого слоя можно трактовать как отложения раскаленной лавины.

Глинистые прослои на 80% и более состоят из железистого диоктаэдрического смектита, в который погружены редкие и мелкие обломки кварца, полевого шпата, пемзовидного стекла, трахибазальтов и панцирей диатомей. Глинистый минерал развивается не только по обломкам вулканического стекла, но и образуется в условиях свободного роста. Вероятно, имеется и небольшая примесь терригенного глинистого материала.

Диатомиты аналогичны по структуре глинам, но в их составе преобладают органические остатки – панцири диатомей, спиккулы губок, погруженные в глинистый цемент. Из неорганического материала, кроме глиин, эти прослои содержат апатит и небольшое количество обломков полевого шпата и кварца.

Химический состав всех типов пород, встречающихся в разрезе, представлен в табл. 1 13. Анализы показывают, что все разновидности интенсивно затронуты вторичными процессами, о чем свидетельствуют потери веса при прокаливании образцов, которые достигают в среднем 14–15%. Это возможно при высоком содержании в породах смектитов или цеолитов. Кроме того, породы отличаются высоким содержанием фосфора, что объясняется присутствием в них аутигенного апатита.

Особенности первичного состава туфов выражаются в относительно низком содержании SiO_2 (в среднем около 47 вес %) и в среднем суммарном содержании щелочей чуть выше 3%, при некото-

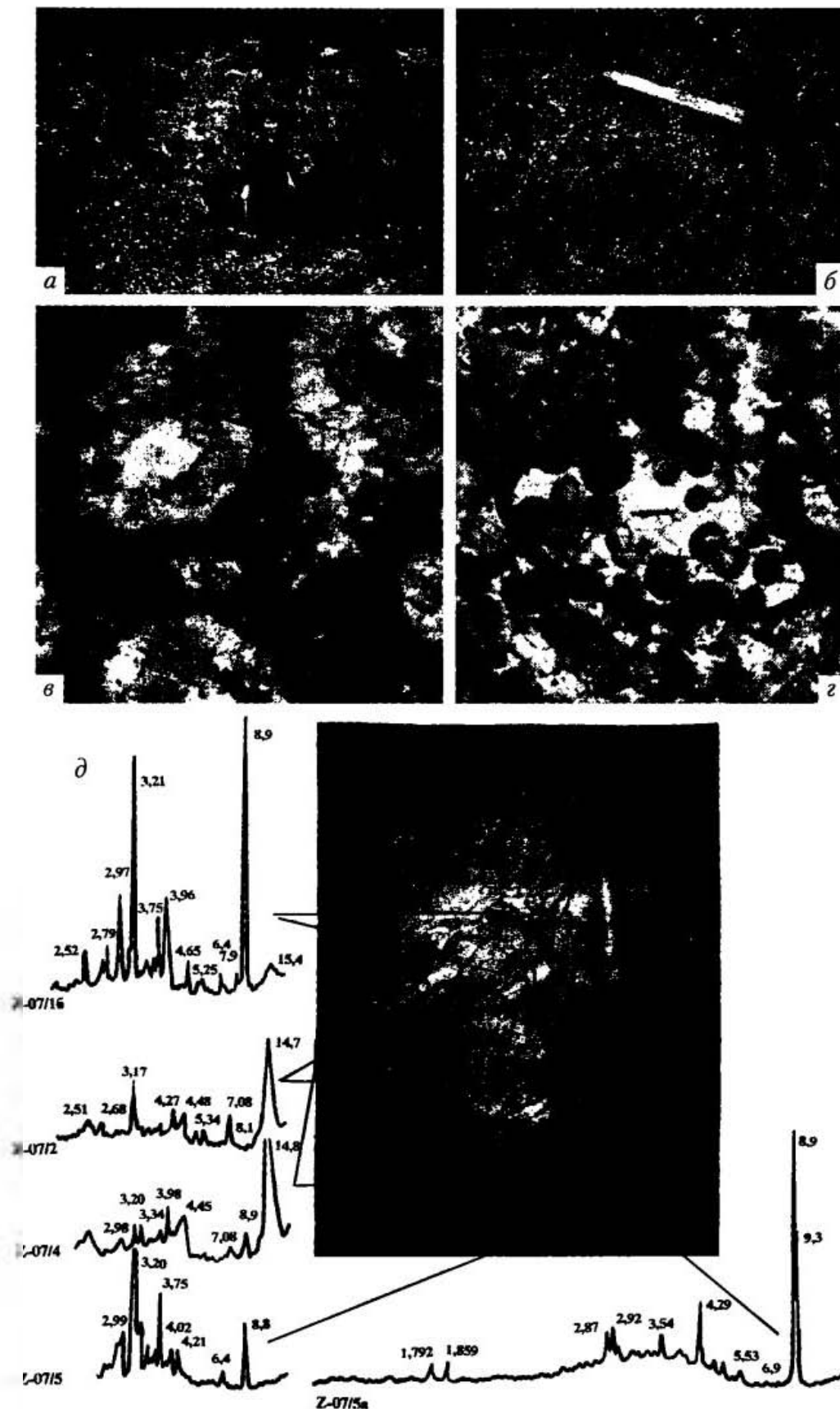


Рис. 1.30. Пепловый поток в нижней части обнажения Фу-Лыонг

a — общий вид обнажения; *b* — включения обломков базальтов (темное) в псефто-псаммитовом и псаммитовом кристаллолитовитрокластическом туфе; *v, z* — заполнение газовых пустот в пемзе цеолитами; *d* — характер распределения аутигенных минералов в туфе — диффрактограммы: обр. Z-07/16 — гейландит и небольшое количество смектита; обр. Z-07/2 — смектит и филлипсит; обр. Z-07/4 — смектит, гейландит, филлипсит; обр. Z-07/5 — гейландит; обр. Z-07/5a — гейландит и шабазит

Таблица 1.12

Вещественный состав пород разреза Фу-Лыонт

Положение в разрезе	Генетический тип породы	Обр №	Описание породы	Аутигенные минералы							Содержание цеолитов (%)
				Гейландит	Филлипсит	Эрионит	Швабазит	Смектит	Кальцит	Апатит	
Верхняя часть, непосредственно под покровом базальта	Пепел выпадения с отдельными тонкими прослоями пепловых потоков	07/18	Литовитрокластический туф. Литокласты (до 50%) - обломки крупнокристаллического базальта. Цеолит в пустотах выщелачивания плагиоклаза, редко в газовых пустотах	+				+			3-5
	Бентонит с диатомовыми	-166	Бентонит с диатомовыми. Цеолиты в микропорных пространствах	+				+			3-5
Средняя часть	Пепел выпадения с тонкими прослоями пепловых потоков	-16a	Кристаллолитовитрокластический туф псефитовой размерности. Цеолиты по стеклу и в газовых пустотах	+	+	+		+			25-30
		-15	Литовитрокластический туф с обломками пензового стекла. Цеолит по пензовому стеклу и в газовых пустотах	+				+			50-70
	Диатомит	-14	Диатомит. Обломки панцирей диатомовых погружены в монтмориллонитовый цемент					+		+	<1
	Пепел выпадения с тонкими прослоями пепловых потоков	-13	Кристаллолитовитрокластический туф песчаной размерности. Содержание кристалло- и литокластов по 20% каждого. Цеолит развит в свободных пространствах	+				+			1-3
		-12	Литокристаллолитовитрокластический туф псефопсаммитовой размерности. Содержание кристаллокластов около 10%, литокластов - 2-3%, среди них в основном трахиты, пензы редки. Цеолиты по стеклу, в газовой пустотах и в межзерновых пространствах		+			+			~30
		-11	Литокристаллолитовитрокластический туф, псаммитовый с содержанием кристаллокластов 15-20%, литокластов - 5%. Цеолит развивается в межзерновых пространствах	+				+			5-10
	Бентонит	-10	Бентонит. Содержание обломочного материала около 10%. Цеолит развивается по стеклу обломков пензового стекла	+				+			1-3
	Пепел выпадения	-9	Литокристаллолитовитрокластический туф псефитовой размерности, пористый. Количество кристалло- и литокластов около 10%, кристаллокласты преобладают над литокластами. Цеолиты в свободных пространствах		+			+			5-10
-8		Аналог 7/9, но псаммитовой размерности и менее пористый		+			+			5-10	
Нижняя часть	Пепловый поток	-7	Кристаллолитовитрокластический туф. Кристаллокластов около 3%, литокластов - 5% остальное смектитизированное стекло. Смектит замещает и ранее образовавшийся цеолит					+			2-3
		-6	Пористый раскристаллизованный базальт. Цеолиты в газовой пустоте	+				+			20-30
		-5	Пористый раскристаллизованный базальт с участками трахибазальта. Цеолиты в газовой пустоте	+			+	+			~10-15
		-4	Мелкие обломки пенз, погруженные в литовитрокластический туф. Цеолиты по стеклу и в газовой пустоте	+	+	+		+			~50
		-3	Заполненная кальцитом продольная трещина						+		-
		-2	Витрокластический туф, содержащий не более 5% обломков кластитов. Цеолиты замещают стекло, смектитизированы		+			+			~10
		-1	Пенза. Цеолиты заполняют газовые пустоты	+		+		+			~75

Примечание. Таблица составлена вне масштаба. Видимая мощность разреза не менее 100м

Краткое описание образцов (№): 7/1 – пемза. Цеолиты заполняют газовые пустоты; 7/2 – литокластический туф, содержащий не более 5% обломков кластитов. Цеолиты замещают стекло, смектитизированы; 7/3 – заполненная кальцитом поздняя трещина; 7/4 – мелкие обломки пемзы, погруженные в литовитрокластический туф. Цеолиты по стеклу и в газовых пустотах; 7/5 – пористый раскристаллизованный базальт с участками трахибазальта. Цеолиты в газовых пустотах; 7/6 – пористый раскристаллизованный базальт. Цеолиты в газовых пустотах; 7/7 – кристаллолитовитрокластический туф. Кристаллокластов около 3%, литокластов – 5%, остальное смектитизированное стекло. Смектит замещает и ранее образовавшийся цеолит; 7/8 – литокристалловитрокластический туф псаммитовой размерности, пористый. Количество кристалло- и литокластов около 10%, кристаллокласты преобладают над литокластами. Цеолиты в свободных пространствах; 7/9 – аналог 7/8, но псефитовой размерности и более пористый; 7/10 – бентонит. Содержание обломочного материала около 10%. Цеолит развивается по стеклу обломков пемзового стекла; 7/11 – литокристалловитрокластический туф, псаммитовый с содержанием кристаллокластов 15–20%, литокластов – 5%. Цеолит развивается в межзерновых пространствах; 7/12 – литокристалловитрокластический туф псефопсаммитовой размерности. Содержание кристаллокластов около 10%, литокластов – 2–3%, среди них в основном трахиты, пемзы редки. Цеолиты по стеклу, в газовых пустотах и в межзерновых пространствах; 7/13 – кристаллолитовитрокластический туф песчаной размерности. Содержание кристалло- и литокластов по 20% каждого. Цеолит развит в свободных пространствах; 7/14 – диатомит. Обломки ланширей диатомовых погружены в монтмориллонитовый цемент; 7/15 – литовитрокластический туф с обломками пемзового стекла. Цеолит по пемзовому стеклу и в газовых пустотах; 7/16а – кристаллолитовитрокластический туф псефитовой размерности. Цеолиты по стеклу и в газовых пустотах; 7/16б – бентонит с диатомовыми. Цеолиты в микропоровых пространствах; 7/18 – литовитрокластический туф. Литокласты (до 50%) – обломки крупнокристаллического базальта. Цеолит в пустотах выщелачивания плагиоклазов, редко в газовых пустотах

ром преобладании K_2O над Na_2O . Такой химический состав позволяет классифицировать породу как нормальный базальтовый туф с высоким (в среднем 1,8) содержанием TiO_2 .

Анализ краевой части включения базальта (№ 07/5) по химическому составу ближе к андезито-базальту (содержание SiO_2 – 56,76%).

Валовый химический состав измененных включений пемзы представлен образцом № 07/1а. Если вспомнить (см. табл. 1.12), что в настоящее время пемза на 75% состоит из аутигенного цеолита и пересчитать этот анализ на 100% с вычетом избыточных компонентов (Ca , CO_2 , P_2O_5 , F_2), израсходованных на формирование вторичных кальцита и апатита, то содержание SiO_2 повысится до более 50%. Если образование цеолита шло без дополнительного привноса вещества, это может быть дополнительным свидетельством того, что пемзовые включения формировались из более кислых (андезито-базальтовых) дериватов породообразующей магмы.

В составе диатомита (обр. 07/1а) отмечены высокие содержания P_2O_5 (19,91%) и CaO (22,00%), связанные с присутствием в породе апатита.

Цеолитизированы все типы пород. Цеолиты – гейландит, филлипсит, эрионит, шабазит – замещают вулканическое стекло или, реже, полевые шпаты и заполняют свободные пространства (рис. 1.31). Распределение их в породе чрезвычайно неравномерное. На рис. 1.30а отчетливо видно, что на небольшом участке породы площадью около

2 м² можно встретить разные типы изменения исходных пород. Это хорошо отражается на приведенных на рисунке рентгенограммах. Максимально преобразованы обломки пемзы. Как правило, по ним развивается гейландит, содержание которого может достигать 75% объема пемзы. Обломки стекла в плотном витрокластическом туфе обычно замещены филлипситом. Шабазит встречается в тех участках породы, где находится максимальное количество обломков базальтов, и часто выполняет свободные пространства в краевых измененных зонах самих базальтов. Эрионит присутствует в ассоциации со всеми остальными цеолитами, но его количество значительно меньше. Только в верхней части разреза, где эрионит выполняет свободные пространства в пористом туфе, его содержание возрастает до 25–30% объема породы.

Цеолиты определены по оптическим свойствам и рентгенографически.

Гейландит. Показатели преломления находятся в пределах $Ng = 1,490$, $Np = 1,487$, $c : Ng$ до 45°. Дифрактограмма, полностью отвечающая гейландиту, приведена в табл. 1.14 и на рис. 1.30а, 1.32.

Прокаливание образца до 200°C не приводит к изменению площади и высоты пика 020 с d = 8,9 Å. Дальнейшее прокаливание в течение 2-х часов при 350°C приводит к возникновению в минерале “фазы В” с d = 8,3 Å и уменьшению высоты и площади пика с d = 8,9 Å. После 2-х часов прокаливания при 450°C оба пика полностью исчезают.

Химический состав пород разреза Фу-Лыонг (вес.%)

Компонент, %	№ образца, породы									
	07/1a пемза	07/1a* пемза	07/2 туф	07/4, базальт, красная часть	07/7 туф	07/9 туф	07/10 бентонит	07/12 туф	07/13 туф	07/16a туф
SiO ₂	44,64	50,49	46,16	56,76	48,61	46,76	44,37	47,52	47,37	48,68
TiO ₂	0,65	0,73	1,62	1,01	1,58	1,52	2,38	1,50	2,77	1,93
Al ₂ O ₃	13,06	14,77	15,42	15,47	15,48	16,34	15,20	15,97	18,47	15,08
Fe ₂ O ₃	1,67	1,89	8,12	7,57	8,36	7,85	11,00	8,26	9,00	7,95
FeO	0,00	0,00	0,14	0,14	0,81	0,12	0,46	0,13	0,13	0,10
MnO	1,82	0,00	0,05	следы	0,06	0,04	0,02	0,10	0,07	следы
CaO	13,08	6,31	5,81	1,59	4,74	5,75	4,27	5,59	7,61	5,50
MgO	3,06	3,46	2,79	1,83	2,20	3,37	2,96	3,08	1,25	1,02
Na ₂ O	1,02	1,15	0,50	0,12	0,84	1,35	0,88	0,98	2,18	0,55
K ₂ O	1,81	2,04	1,78	0,74	0,84	3,52	0,31	2,59	1,31	0,69
P ₂ O ₅	1,51	0,00	2,01	0,03	1,46	1,92	0,70	1,40	0,98	0,88
п.п.п.	17,57	19,15	15,35	14,03	14,40	11,91	17,75	13,52	9,61	16,84
Сумма	99,89	99,99	99,75	99,29	99,65	100,45	100,30	100,64	100,75	99,22
H ₂ O ⁻	4,08	4,08	8,72	6,75	8,55	6,27	10,34	7,06	5,92	9,04
H ₂ O ⁺	5,36	5,36	6,08	6,70	5,52	5,44	6,92	5,97	3,45	6,58
CO ₂	7,50	7,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Содержание цеолита, %	75	75	10	10–15	2–3	5–10	5–10	30	1–3	25–30

Примечание: * – анализ пересчитан на 100% за вычетом CO₂, Св, Р, F, Мп, израсходованных на формирование кальцита, апатита и оксида марганца.

Аналитик: Н.В.Карлушина

Такое термическое поведение минерала характерно для собственно гейландита.

Морфология выделений гейландита представлена на рис. 1.31а-в. Форма кристаллов различна, но часто не очень характерна для гейландита. Грани 011 бывают слабо развиты и тогда вершинки кристаллов уплощены. Иногда вершинки кристаллов представляют собой тетрагональные пирамиды. Изредка встречаются двойниковые сростки (см. рис. 1.31в).

Химический состав минерала можно предположить с достаточной степенью достоверности. Если из анализа пемзы, состоящей на 75% из гейландита, вычесть CO_2 , MnO , P_2O_5 , F_2 и часть CaO и Fe_2O_3 , израсходованных на образование кальцита, апатита, гидроксидов Fe и Mn (см. табл. 1.13), то можно полагать, что оставшийся состав будет близок к истинному составу гейландита. Вероятно, гейландит представлен Ca-Mg разностью с подчиненным количеством $(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O})$, при небольшом преобладании K_2O над Na_2O .

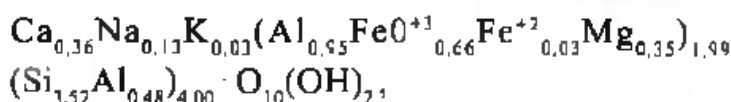
Филлипсит. Значения межплоскостных расстояний филлипсита полностью совпадают с эталонными (см. табл. 1.14), дифрактограмма показана на рис. 1.30в. Морфология кристаллов филлипсита представлена на рис. 1.31г-е. Удлиненные кристаллы филлипсита редко имеют четкие кристаллографические очертания (см. рис. 1.31г-д), обычно их ребра как бы окатаны, а сами кристаллы замещены смектитом (см. рис. 1.31е), что затрудняет диагностику минерала. Филлипсит почти изотропен, показатель преломления около 1,490.

Шабазит. Представлен псевдокубическими кристаллами (см. рис. 1.3ж,з) с $n_e = 1,475-1,476$, $n_o = 1,472-1,473$. Дифрактограмма приведена на рис. 2в. Значения межплоскостных расстояний дано в табл. 1.14.

Эрионит. Представлен сноповидными агрегатами тонкоигловчатых кристаллов или отдельными шестигранными столбчатыми кристаллами (см. рис. 1.31и-м). Почти изотропный с $n = 1,483-1,484$. Значения межплоскостных расстояний эрионита даны в табл. 1.14.

Помимо цеолитов, основным вторичным минералом во всех разновидностях туфов является смектит. Он замещает стекло исходного туфа и цеолиты (главным образом филлипсит). На рентгенограмме природного состояния минерала отражение от плоскости 001 колеблется в пределах 14,7–15,4 Å, при насыщении образца глицерином оно возрастает до 18,0–18,6 Å. Отражение от плоскости 060 составляет 1,520 Å. Такие рентгеновские характеристики могут отвечать как ди-, так и триоктаэдрическим смектитам. Химический

состав породы, более чем на 90% состоящий из смектита, приведен в табл. 1.13 (см. образец № 07/10). Если пересчитать этот анализ на формулу смектита:



то получается, что он отвечает высокожелезистому монтмориллониту. Таким образом, по-видимому, в разрезе присутствует высокожелезистый диоктаэдрический смектит.

Еще одним стабильным вторичным минералом является апатит. Судя по содержанию P_2O_5 (см. табл. 1.13), апатит встречается во всех типах пород, составляющих разрез, но максимальное его количество отмечается в диатомите. Вероятно, образование апатита объясняется массовым замором флоры и фауны при захоронении их под мощными покровами вулканических пеплов. Выделившийся при этом связанный с органическим веществом фосфор может взаимодействовать с вулканическими газами (в частности с F_2 и CO_2) и Ca, выносимым из окружающих пород. Значения межплоскостных расстояний апатита приведены в табл. 1.14 и соответствуют эталону гидроксилapatита.

На конечных стадиях изменения туфа часто отмечаются обильные выделения марганцевого рентгеноаморфного минерала. Наибольшее его количество образуется при изменении обломков пемзового стекла, что хорошо видно как на фотографии измененного туфа (см. рис. 1.30), так и по результатам химического анализа (см. табл. 1.13, образец № 07/12).

Присутствие в описываемых туфах многочисленных остатков диатомей семейства *Melosiraceae* (*M. praegrnulata*, *M. praegrnulata* var. *muzzanensis*, *M. pracislandica*, и др.) – обитателей обширных пресноводных или слабосоленых озер и изолированных лагун показывает, что седиментация пеплов происходила в нейтральной или слабосоленой водной среде. Цеолитоносный разрез сложен толщей базальтовых туфов разных генетических типов. Низы разреза представлены отложениями пеплового потока, образование которого предусматривает повышенные тепловые характеристики, высокую паро- и газонасыщенность пеплов при их консолидации. Средняя и верхняя части разреза состоят из переслаивания туфов, бентонитов и диатомитов. Здесь туфы в меньшей части слоев сформированы сходными с низами разреза пепловыми потоками, но малой мощности, а в большей – пеплами выпадения, тоже обладающими достаточно высокими температурами.

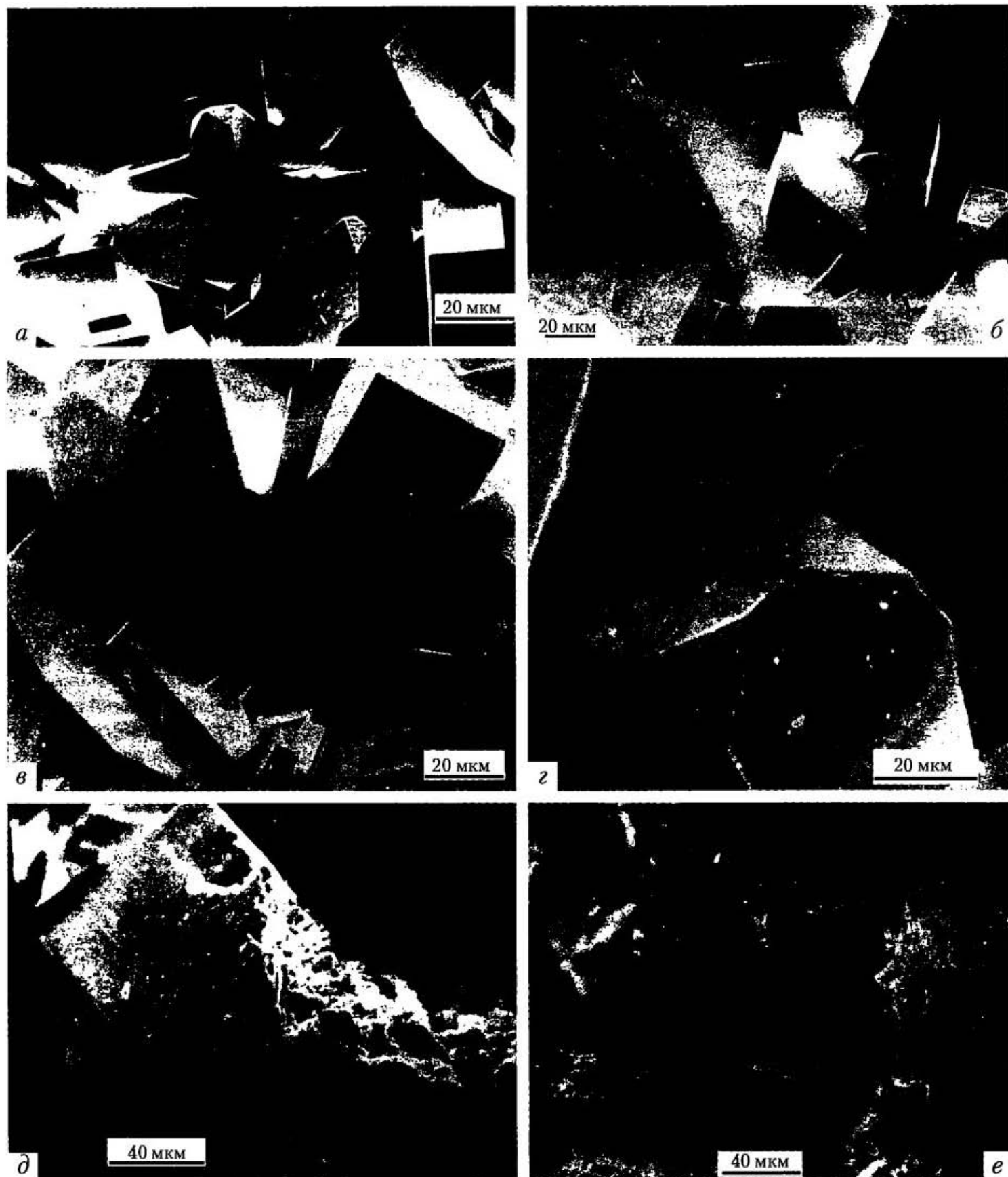


Рис. 1.31. Морфология цеолитов в туфогенно-осадочных породах обнажения Фу-Лыонг
a–г – гейландит; *д, е* – шабазит; *ж–и* – эрионит; *л–н* – филлипсит; *о, п* – ассоциация филлипсита и эрионита
 полностью замещающая стекло исходного туфа

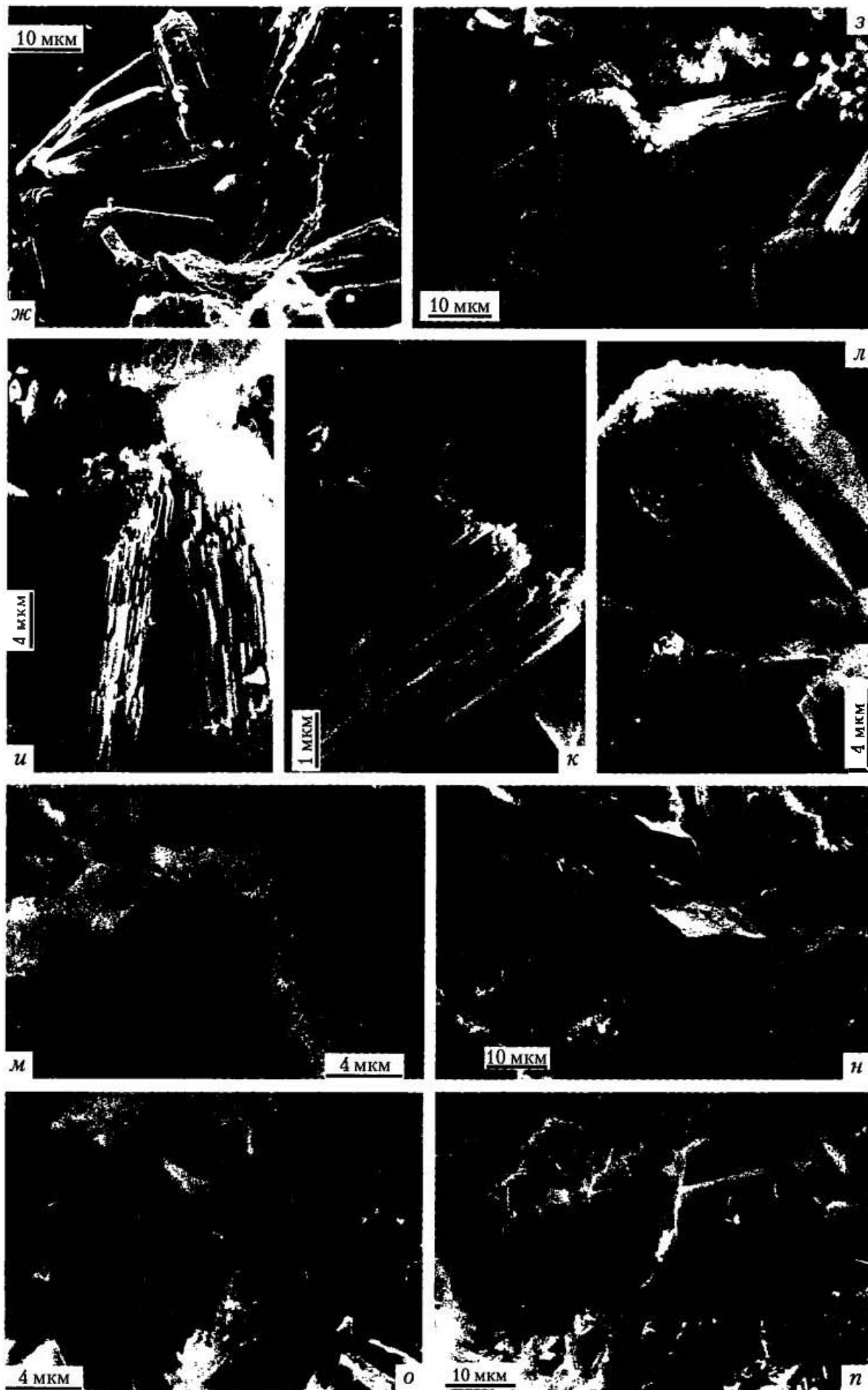


Рис. 1.31 (окончание)

Значения межплоскостных расстояний (А) аутигенных минералов из пород разреза Фу-Льюнг

Гейландит № 07/1		Филлипсит № 07/2		Шабазит № 07/3		Эрионит № 07/14a		Гидроксил-апатит № 07/14	
1	d/n	1	d/n	1	d/n	1	d/n	1	d/n
10	8,9	1	8,10	10	9,3	9	11,48	2	8,1
1	7,9	4	7,08	1	6,9	1	8,80	1	5,21
1	6,79	1	6,50	2	5,53	2	7,50	3	4,04
1	6,30	1	6,30	2	4,93	3	6,60	2	3,85
0,5	5,80	3	5,34	2	4,64	1	6,29	5	3,41
1	5,40	3	4,96	5	4,29	4	5,79	3	3,16
2	5,21	3	4,27	3ш	3,95	1	5,41	3	3,06
2	5,27	4	4,09	4	3,54	1	4,57	10	2,79
3	5,10	1	3,66	1	3,43	10	4,33	6	2,69
4	4,69	1	3,43	1	3,21	1	4,21	4	2,62
2	4,35	4	3,21	2	3,14	3	3,81	2	2,51
6	3,95	6	3,17	3	2,98	7	3,75	2	2,28
5	3,89	4	3,14	4	2,92	4	3,58	4	2,24
4	3,74	2	2,93	4	2,87	1	3,40	1	2,21
1	3,56	1	2,73	1	2,48	2	3,32	1	2,12
4	3,41	3	2,68			2	3,30	1	2,05
2	3,31	3	2,56			4	3,18	1	2,02
6	3,21	3	2,51			1	3,15	1	1,934
4	3,17					1	3,12	3	1,932
3	3,12					1	2,95	2	1,879
1	3,04					4	2,88	3	1,834
7	2,97					4	2,85	2	1,792
1	2,81					2	2,81	2	1,765
4	2,79					2	2,68	2	1,746
3	2,73							2	1,720
1	2,68							1	1,633
3	2,52								

Примечание. Рассчитаны дифрактограммы ориентированных препаратов

Весь разрез перекрыт мощным покровом базальтовых лав, которые образуют слабопроницаемый тепловой экран. Изобилие озерной воды и повышенные температура и газонасыщенность попадающих в нее вулканокластиков создают благоприятные условия для формирования аутигенной минерализации как путем непосредственной садки из поровых растворов в свободных пространствах породы, так и при метасоматическом замещении ее первичных компонентов.

Формирование поздних минералов, в том числе и цеолитов, путем кристаллизации из растворов, образовавшихся при взаимодействии холодных вод с еще не остывшим магматическим материалом в замкнутых поровых пространствах или под покровом слабопроницаемых лав, названо В. Алексеевым и Е. Джиуровой [Алексеев, Джиурова, 1975] геоавтоклавым. Широкий диапазон температур и химических составов растворов приводит

к возникновению в свободных пространствах вулканических пород практически всех известных цеолитов. Как правило, специфической особенностью этого типа является то, что цеолиты кристаллизуются непосредственно из растворов с незначительной долей участия метасоматических процессов. Окружающая жеода порода бывает редко в какой либо степени изменена, свежими в ней остаются даже такие неустойчивые минералы, как оливин, плагиоклаз, ромбический пироксен. Такую модель предлагают В. Алексеев и Е. Джиурова [Алексеев, Джиурова, 1975] для формирования клиноптилолитовых пеплов северо-восточных Родоп, а Г. Ленци и Е. Пассагли [Lenzi, Passagli, 1974] для шабазитовых туфов Италии.

Сходный механизм образования наблюдается и для описываемых цеолитовых ассоциаций. Наиболее интенсивно (до 75%) цеолитизированы содержащиеся в туфе обломки лористых пемз, вспучивание

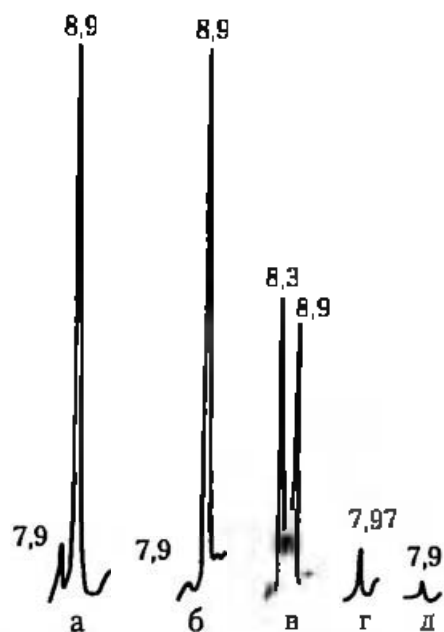


Рис. 1.32. Фрагменты рентгенограмм гейландита. Ориентированный препарат: а – природное состояние, б–д – образец, прокаленный в течение 2-х часов при температурах °С: б – 200, в – 350, г – 450, д – 500

которых могло происходить в момент осаждения и которые были наиболее нагреты и газонасыщены. Все свободные пространства в них заполнены хорошо образованными кристаллами гейландита и эрионита. В обломках пористых базальтов, захваченных лавовыми потоками, интерстиции выполнены кристаллами шабазита.

Однако цеолитизация несет и черты вулканогенно-лимнического генезиса. В участках туфа, сложенных сцементированными тонкими рогульчатыми обломками лавового стекла, синтез цеолитов происходит на основе метасоматического замещения стекла и других реакционноспособных компонентов породы. Так как в этом случае преобразуется стекло основного состава, то на его месте образуется низкокремнистый цеолит – филлипсит.

Минеральный парагенезис цеолиты + смектиты во всех известных цеолитопроявлениях мира является самым характерным. Взаимоотношения цеолитов и смектитов показывают, что, как правило, эти минералы образуются одновременно или в некоторой последовательности, но в течение одного акта минералообразования.

Особенностью описываемых цеолитопроявлений является то, что цеолиты, чаще филлипсит, замещены смектитом. Детали этого процесса хорошо видны на серии снимков (рис. 1.33), из рассмотрения которых становится очевидным, что возможно не только синхронное, но и более позднее по отношению к цеолиту образование смектита. За-

мещение цеолита бывает частичное и полное (см. рис. 1.33и,л,р). Это дает основание предположить, что количество цеолитов (особенно филлипсита) в настоящее время значительно ниже, чем оно было в момент их образования и что поздние изменения связаны, по-видимому, с преобразованиями туфов, происходящими при изменениях физико-химических условий минералообразующей среды.

Следы растворения кристаллов цеолитов присутствуют постоянно (см. рис. 1.33а,б,е и др.), так же как и последующее замещение цеолитов поздними смектитами. Не исключено, что в настоящее время мы не можем различить первые генерации смектитов, синхронные по времени образования с цеолитами. Таким образом, мы наблюдаем продолжающийся процесс аутигенного минералообразования. Этот процесс развивается на основе уже однажды преобразованной породы за счет переработки не только первичных ее компонентов, но и вторичных, таких как цеолиты.

Об изменениях условий минералообразования в течение времени жизни цеолитов свидетельствует также то, что наиболее магниевый цеолит – эрионит кристаллизуется обычно в последнюю очередь, образует поздние игульчатые генерации (см. рис. 1.33а) или, что часто наблюдается, как-бы “обрастает” кристаллы цеолита, образовавшегося ранее. Это хорошо видно на рис. 1.33д. С течением времени и при изменениях окружающей среды цеолит, образующий центральную часть кристалла, становится неустойчивым, выщелачивается и на месте ассоциации – первичный цеолит (филлипсит?) + эрионит – остаются только скелетные кристаллы эрионита (см. рис. 1.33з), полая центральная часть которых заполняется смектитом (см. рис. 1.33и). Можно предположить, что в ходе эволюции минералообразующей среды растворы становились более щелочными и в них возрастало содержание магния. Эти изменения, вероятно, были связаны с усыханием водоемов, в которых ранее осаждались лавовые толщи. Причины усыхания могли быть связаны с изменением общей тектонической обстановки территории.

Таким образом, в пределах одного разреза наблюдается неоднократное и последовательное изменение исходной вулканогенно-осадочной породы. Преобразования начинаются непосредственно после седиментации туфа, когда в водной среде при вспучивании вулканического стекла создаются условия для кристаллизации новообразований из поровых растворов в свободных пространствах. Параллельно с этим идет метасоматическое замещение реакционноспособных компонентов туфа, таких как структурнонеупорядоченное вулканическое стекло. Образующиеся

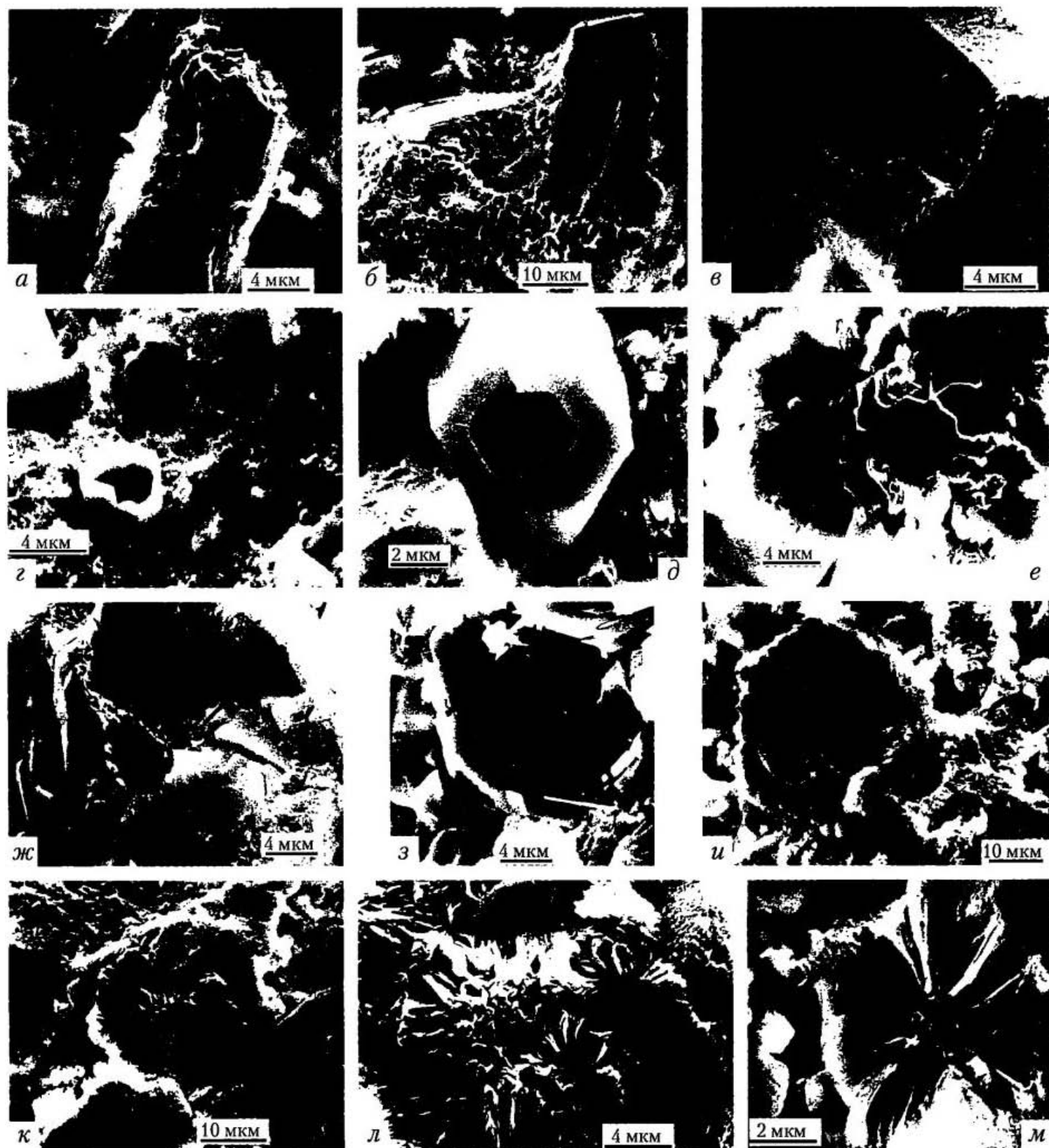


Рис. 1.33. Растворение и замещение цеолитов

а-м — разные стадии замещения кристаллов филлипсита смектитом; *н, о* — начальная и конечная стадии замещения эрионита смектитом; *п-т* — стадии замещения шабазита смектитом

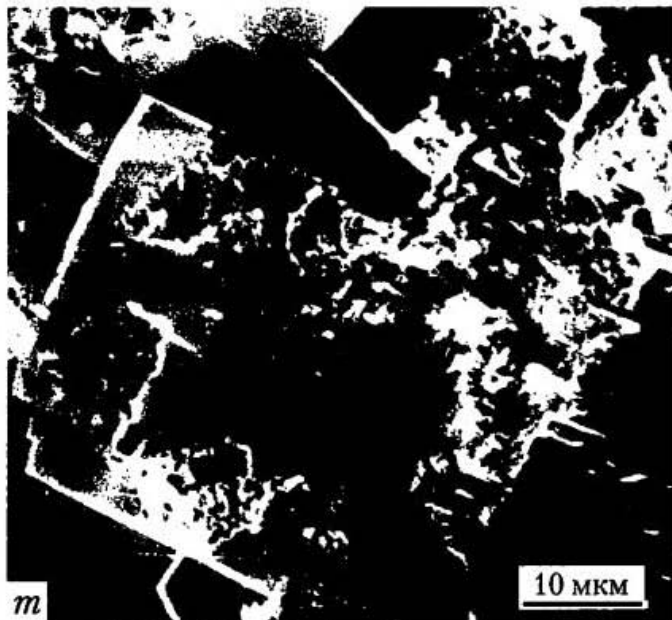
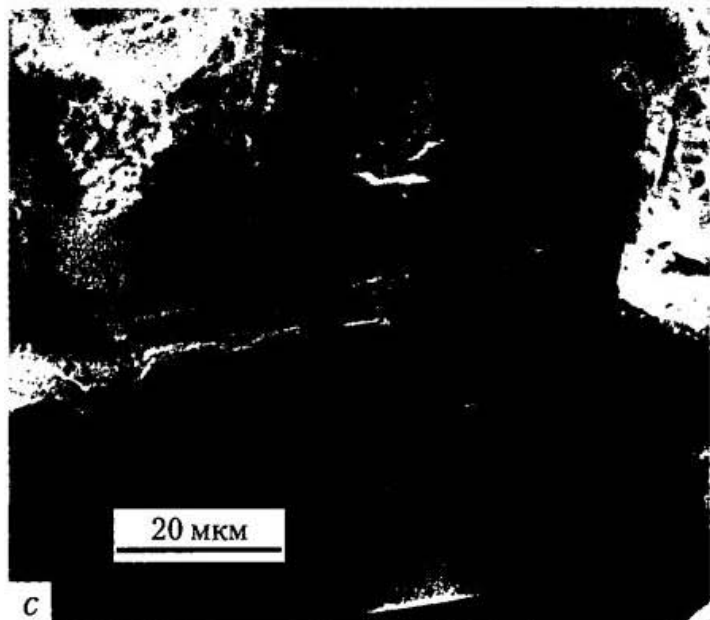
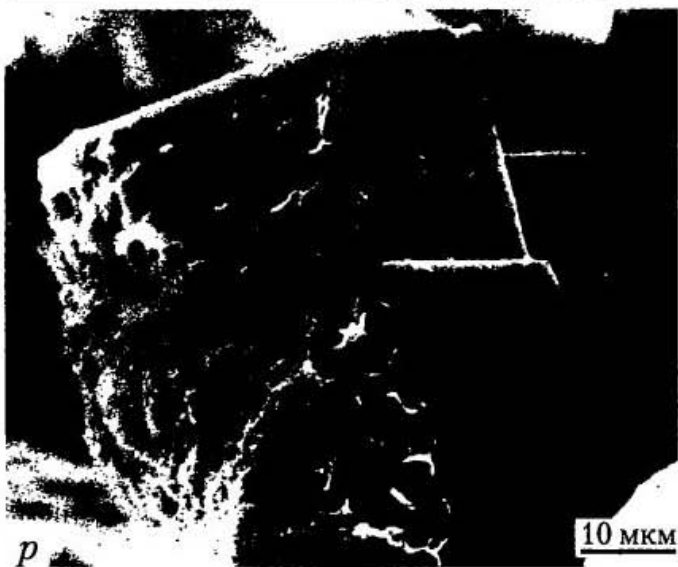
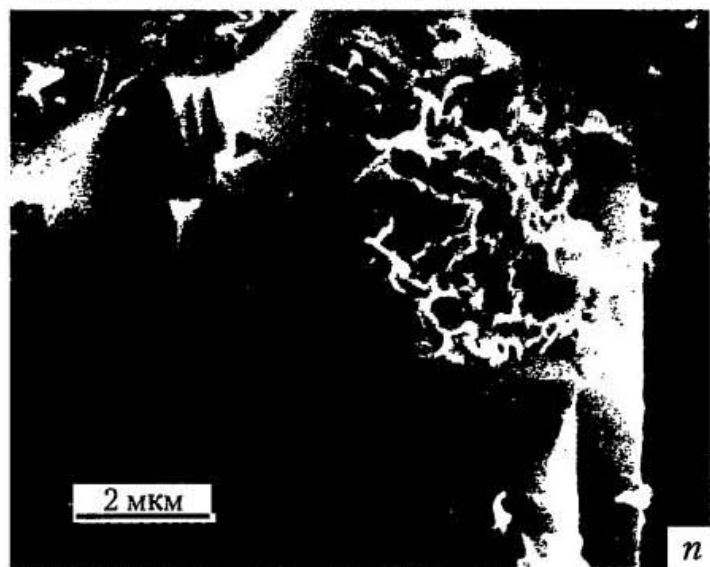
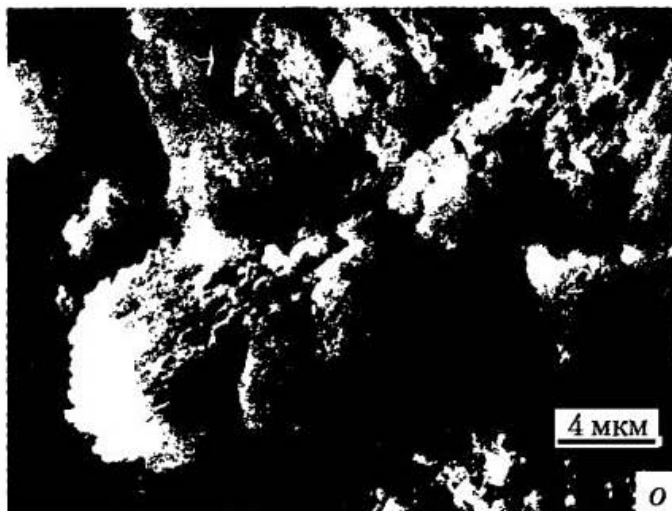


Рис. 1.33 (окончание)

тем и другим способом вторичные минеральные ассоциации несколько различаются. В первом случае преобладают цеолиты (несколько минеральных видов), во втором – цеолит, сходный по составу с замещаемым стеклом, ассоциирует с монтмориллонитом. С изменением условий (подкисление или ощелачивание циркулирующих в толще раствора в связи с меняющимися климатическими и тектоно-магматическими обстановками) цеолитизированные и смектитизированные ранее туфы становятся неустойчивыми. Цеолиты – минералы обычно достаточно стабильные в зонах поверхностного литогенеза – становятся метастабильными и замещаются более устойчивыми поздними генерациями смектитов и реже новыми цеолитами другого состава. Первоначальное количество цеолитов резко уменьшается. Процесс преобразования однажды уже измененной до цеолитолитов породы может происходить так активно, что в результате цеолитизированные туфы превращаются в бентониты. Чем меньше мощность пластов материнских туфов, тем интенсивнее происходит этот процесс. В радиусе 10 км от описанного обнажения широко распространены туфогенные разрезы, в которых первоначально цеолитизированные пеплы выпадения в настоящее время полностью превращены в бентониты, и содержание цеолитов в них не превышает 1–3%.

Сравнивая механизм преобразования туфогенных пород в описанном близповерхностном разрезе с формированием глубоководных красных глин на дне океана отметим, что в последнем случае метасоматические процессы переработки первичного материала преобладают. Возможно, это связано с большей однородностью первичного океанического осадка. При изменении основного стекла на дне океана образуется только филлипсит, но его поведение, т.е. растворение и замещение поздней генерацией смектита (см. рис. 1.28), дает основание предполагать, что и на дне океана существуют нестабильные обстановки аутигенного минералообразования. В приведенном примере (склоны поднятия Шатского) есть вероятность изменений тепловых потоков и притока минерализованных растворов. Об этом свидетельствуют и непосредственные замеры тепловых потоков, и широкое распространение и рост в донных осадках железомарганцевых конкреций.

В описанных примерах цеолитовые глины формировались при метасоматическом замещении вулканического стекла основного состава. Главным аутигенным вторичным цеолитом в этом случае является близкий по составу к стеклу филлипсит. Более высококремнистые цеолиты (гейландит)

ассоциируют с более высококремнистыми разновидностями исходных пород (андезитовыми пемзами), занимают отличное от филлипсита положение в разрезе и формируются благодаря осаждению из минералообразующих растворов. При изменении условий внешней среды филлипсит становится неустойчивым и замещается более стабильными цеолитами и смектитом.

Образование цеолитовых глин при метасоматическом замещении вулканического стекла кислого состава и роль минералообразующих сред. Выше, при рассмотрении начальных стадий метасоматического преобразования вулканического стекла было показано, что наиболее рациональным изменением кислого стекла в нейтральных или слабощелочных средах является образование по нему псевдоморфоз практически идентичного по составу клиноптилолита. Такая картина наблюдается на достаточно большой территории цеолитизированных кислых туфогенно-осадочных пород в Южной Монголии, по которым развит единственный вторичный минеральный парагенезис клиноптилолит + монтмориллонит ($\pm$ кристобалит). Аналогичная ассоциация характерна для цеолитолитов Большого и Малого Кавказа, Крыма, Закарпатья и многих других мест. Однако, как и в случае замещения основного стекла, изменения характера минерализующих поровых растворов отражаются на вторичных минералах и, соответственно, на составе и особенностях цеолитовых глин. В качестве примера приведем два месторождения цеолитовых глин, образовавшихся в нейтральных и слабощелочных условиях, а также цеолитолиты – производные вод щелочных озер.

Нейтральные и слабощелочные обстановки минералообразования. Месторождения – Цаган-Цаб и Тушлег – расположены в пределах пустыни Гоби в 30 и 12 км соответственно к Ю-З от аймачного центра Сайн-Шанд и имеют близкие по составу, разновозрастные (цаганцабская свита, отвечающая юрско-меловой граничной зоне) разрезы, сложенные переслаиванием кислых туфов, туфопесчаников, туфоалевролитов и туфоаргиллитов, в разной степени цеолитизированных (более подробно о строении месторождений см. часть IV). Месторождение Цаган-Цаб разбурено до глубины 170 м, видимая мощность поверхностного разреза месторождения Тушлег – 80 м. И на том, и на другом месторождениях основным цеолитом является клиноптилолит, метасоматически замещающий кислое стекло материнских туфов. Количество цеолита зависит от количества стекла в исходной вулканогенно-осадочной породе и

колеблется от первых до 70% объема породы. Несмотря на территориальную близость, разновозрастность и одинаковый исходный состав, изменены породы на каждом из месторождений различно. Объясняется это разными условиями постседиментационной истории.

Вулканогенно-осадочные породы месторождения Цаган-Цаб накапливались в условиях пресноводного озера. Об этом свидетельствуют находки многочисленных остатков рыб (ликоптер вида *Licoptera middendorffii*) – обитателей поверхностного слоя пресных вод [Геология Монгольской..., 1973]. Найдены окаменелые насекомые: вертячки, поденки, комары-хирономиды, ручейники и др. (данные сотрудника ПИН РАН А.Г. Пономаренко), которые практически никогда не встречаются в засоленных и даже слабосоленых водоемах. Следовательно, минерализация палеобассейна Цаган-Цаб была невелика и, по всей видимости, отвечала значению 0,6–1,4‰, приводимому Ч.М. Колесниковым [1982] для гидрокарбонатно-кальциевых вод.

В отличие от этих данных, расположенный вблизи (–18 км) раннемеловой водоем района горы Тушлег был относительно соленоводным. По данным Ч.М. Колесникова [1982], вода палеобассейна была хлорид-сульфат-натро-магниевой с минерализацией 6,1–9,7‰, т.е. ее можно сравнить с составом современной морской воды. Это подтверждается данными фаунистических исследований, которые проводила в рассматриваемом разрезе сотрудница ГИН АН МНР А. Ханд. По видовому составу и особенностям строения раковин остракод цаганцабского и шинхудукского возраста она приходит к выводу о том, что бассейн, в котором накапливались осадки изучаемого разреза, был мелководным, со значительной скоростью осадконакопления и повышенной минерализацией вод.

Такие различия в составе минералообразующей среды не могли не отразиться на видовом наборе и составе аутигенных минералов, что и наблюдается в действительности (рис. 1.34). Если в поверхностном разрезе пород на участке Цаган-Цаб отмечено только четыре новообразованных минерала, характеризующихся составом, близким к исходному составу туффита, то на участке Тушлег наблюдается порядка десяти новообразований, химический состав которых не позволяет считать, что они формировались только за счет разложения материнских пород.

Прежде всего, различается по составу основной аутигенный минерал – клиноптилолит, образцы которого с участка Тушлег характеризуются более

высоким содержанием Са, (Na + K) по сравнению с образцами с Цаган-Цаба.

Отличия наблюдаются также и в составе другого характерного для обоих цеолитопроявлений минерала – смектита. Если на участке Цаган-Цаб распространена Na-Са-форма, то на участке Тушлег – Са- и Са-Mg-формы смектита. В породах последнего участка широко представлены аутигенные гидрослюда и лейкофиллит – минералы с высоким содержанием К и отмечены Mg-цеолит – феррьерит и доломит, следовательно, катионный состав аутигенных минералов четко отражает специфику минералообразующей среды. Взаимодействие пресных низкоминерализованных вод с туффитом приводит только к перераспределению в нем исходных компонентов с монотонным химическим составом. Воды с повышенной минерализацией не только растворяют исходный вулканический материал, но и добавляют в минералообразующие среды собственную катионную нагрузку.

Другая важная особенность аутигенных минералов, которую следует подчеркнуть, – порядок их выделения и минеральные парагенезисы. В пределах поверхностной части разреза участка Цаган-Цаб наблюдается либо только один аутигенный минерал – клиноптилолит, либо устойчиво сосуществующий минеральный парагенезис клиноптилолит–смектит с ведущей ролью цеолита. В трещиноватых участках к этому парагенезису добавляется кристобалит, кристаллизация которого, по всей видимости, идет за счет выноса избыточного (при слабом растворении кварца и перекристаллизации кислого стекла в клиноптилолит) кремнезема в трещинные пространства. Такой характер аутигенной минерализации свидетельствует об однородных условиях преобразования исходной породы в придонном слое осадков во времени и в пространстве.

Парагенезисы в поверхностном разрезе участка Тушлег сложнее. Здесь выделяются: 1) клиноптилолит–смектит–гидрослюдистый парагенезис, выдержанный по всей мощности разреза; 2) хлорит–смектит–лейкофиллитовый, характерный для измененного цемента в конгломератах верхней части разреза; 3) клиноптилолит–феррьерит–кальцитовый с кристобалитом, приуроченный к поздним трещинкам в нижней части разреза.

Первый парагенезис развивается по исходному туффиту при непосредственном контакте последнего с минерализованной водой палеозера. По характеру образования и положению в разрезе он полностью аналогичен клиноптилолит–смектитовому парагенезису Цаган-Цаба, но отличается

[illegible][illegible]

Парагенезисы аутигенных минералов цеолитизированных пород Цаган-Цаба (А) и Тушлага (Б). 1 – конгломерат; 2 – гравелит; 3 – песчаник; 4 – алевролит; 5 – торфовидный алевролит; 6 – туфоконгломерат; 7 – туфолесчаник; 8 – туфоалевролит; 9 – туффит; 10 – карбонатизированный туффит; 11 – ископаемые рыбы; 12 – ископаемые насекомые; 13 – филлопоцы; 14 – остракоды; 15 – флора

пт него более широким развитием смектита, гидрослюда, наличием нескольких генераций одного и того же минерала и присутствием на аутигенных минералах следов их растворения и перекристаллизации. Таким образом, формирование данного парагенезиса шло длительно, при относительно высоком содержании в минералообразующем растворе Mg и K, при этом условия минералообразования менялись во времени. В частности, стабильный в начале процесса клиноптилолит мог растворяться и перекристаллизываться или замещаться более устойчивыми формами в изменившихся условиях минералами (см. рис. 1.34).

Второй парагенезис, хлорит–смектит–лейкофиллитовый, наблюдается только в тех интервалах разреза, где присутствует грубообломочный материал. Основной минерал парагенезиса – лейкофиллит совместно со смектитом развивается по стеклу туффита, служащего цементом в конгломерате и гравелите. Хлорит (пеннин) полностью замещает биотит в туффите, а присутствующий в подчиненном количестве гидромусковит развивается по кристаллокластам плагиоклаза.

Лейкофиллит в природе – достаточно редкий минерал. Результаты работ разных исследователей [Соколова и др., 1976; Рассказов, 1986 и др.] свидетельствуют о том, что лейкофиллит формируется преимущественно путем перекристаллизации вулканического стекла в условиях гидротермального процесса или под воздействием высокоминерализованных вод эвапоритовых бассейнов. Т.Н. Соколова с соавторами [1976] приводят значение солености окружающей среды при формировании лейкофиллита равное 27–32‰. В случае образования лейкофиллита на участке Тушлег близость вулканической постройки и обилие пеплового материала не противоречат предположению о его гидротермальном происхождении, однако отсутствие околотрешинной зональности, постоянная приуроченность парагенезиса к грубообломочным разностям и площадное распространение, скорее, свидетельствуют в пользу эвапоритового генезиса.

Изучение конгломератов на участке Тушлет требует дополнительных исследований, но не исключено, что их отложение шло в условиях мелководного пересыхающего озера с другими параметрами воды, чем при накоплении песчаноалевритовых и пелитовых разностей разреза. Присутствие лейкофиллита, парагенетически связанных с ним хлорита и гидромусковита, а также интенсивная переработка цемента конгломерата как будто подтверждают это положение.

Третий, выделяемый на участке Тушлет, парагенезис клиноптилолит–феррьерит–кальцитовый с кристобалитом – поздний. Он встречен в нижней части разреза в туффитах вблизи контакта с базальтовым массивом. В зоне контакта мощностью до 15 м туфогенно-осадочная толща интенсивно трещиновата и карбонатизирована до 90% объема. Поздняя трещинная генерация клиноптилолита и феррьерит образовались после замещения карбонатом ранее клиноптилолитизированного туффита в результате связывания освободившихся в этом процессе компонентов, т.е. в описываемых породах феррьерит кристаллизовался в результате достаточно сложного ступенчатого процесса их преобразования. Это выражается в последовательной смене минеральных ассоциаций: кислое вулканическое стекло → клиноптилолит I + смектит → кальцит + клиноптилолит II + феррьерит.

Парагенетические взаимоотношения в перечисленных ассоциациях показывают, что их формирование разорвано во времени. При этом карбонатизация туффита – необходимое условие для образования позднего феррьерита. Экспериментальной работой В. Кормьера и Л. Санда [Cormier, Sand, 1976] по синтезу феррьерита установлено, что в условиях постоянного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равного 10 (близкого к таковому у природных феррьеритов), колебания значений отношений $\text{CO}_2/(\text{HCO}_3 + \text{CO}_2)$ от 0 до 1 позволяют феррьериту кристаллизоваться даже в чистых карбонатных системах. В иных условиях феррьерит образуется как метастабильная фаза и с течением времени может переходить в ассоциацию морденита с кварцем или кварца с полевым шпатом.

Таким образом, наблюдаемые в породах участка Тушлет парагенезисы аутигенных минералов отражают различные палеообстановки минералообразования. Вода долгоживущего палеобассейна в определенные периоды становилась более минерализованной, по всей видимости, изменялись ее кислотный и температурный режимы. Такие изменения происходили как в пределах локальных участков, так и в целом по бассейну. Повышенная минерализация вод и смена палеообстановок привели к полиминеральному преобразованию исходных туффитов Тушлега и формированию цеолитов, обедненных полезным компонентом.

Преобразование аналогичных пород участка Цаган-Цаб на границе раздела вода-порода происходили в условиях более однородного озерного палеобассейна, следствием чего стал и более стабильный аутигенный парагенезис, главным компонентом которого был клиноптилолит. Однако

и на участке Цаган-Цаб стабильность нарушалась. В частности, при резком опускании осадков и перекрытии их мощными пластами пеплов в восточной части участка изменялись окислительно-восстановительные и, возможно, температурные условия минералообразования, свидетельством чего стало локальное повышение здесь количества новообразованных пирита, селадонита, кальцита.

Большие влияния на характер аутигенного минералообразования оказывают изменения условий, связанные с погружением осадка. Повышение температуры в зависимости от глубины погружения, увеличение солености поровых растворов, ускорение диффузионных процессов в зонах глубокого диагенеза приводят к более полным реакциям замещения, к сдвигу количественных соотношений минералов в парагенезисах и к формированию новых минералов. Пример этого — более широкое по сравнению с поверхностными зонами развитие глинистых минералов и появление феррьерита в кернах скважин участка Цаган-Цаб. Увеличение степени диагенетических преобразований приводит к формированию на участке Цаган-Цаб тех же минеральных ассоциаций, которые характерны для поверхностных зон участка Тушлег. Это позволяет говорить о единой направленности изменения солевого состава вод палеозер региона и о преобладании в нем среди катионов Mg, K, Ca, а не Na, как в случае известных цеолитообразователей — содовых озёр.

Щелочные обстановки содовых озёр. К этой группе относятся отложения ряда озёр Колорадо, Калифорнии, Невады, Африки и некоторых других регионов, где цеолиты образовались вследствие взаимодействия щелочных ($\text{pH} = 8,9-10,1$) карбонатных (бикарбонатных) вод или рассолов современных или палеозер с кислым (трахитовым) стеклом.

Цеолитовая минерализация в отложениях содовых озёр достаточно специфична. Наиболее распространен Na-цеолит — анальцим (отложения Грин-Ривер формаций в Колорадо, озёр Тулар, Сирлес в Калифорнии, Натрон в Танзании и др.). Его кристаллизация наблюдается не только в туфогенных, но и в глинистых прослоях, при этом в отдельных случаях отмечается корреляция между количеством анальцима в осадках и сезонными колебаниями в химическом составе озёрной воды, что в какой-то мере свидетельствует о возможности хемогенной садки анальцима. Менее распространены, но также характерны эрионит и филлипсит (озёра Тирс Марш в Неваде, Овенс в Калифорнии, Магади в Кении и др.). Эти минералы встречаются исключительно в туфогенных частях разрезов, где замешают вулканическое стекло.

Аналогичное положение занимают редко встречаемые шабазит и клиноптилолит (количество последнего 2–5, иногда до 10%) (озёра Натрон в Танзании, Тирс Марш в Неваде, Чина и Овенс в Калифорнии). Очень редко в отложениях содовых озёр наблюдается натролит, развивающийся по нефелину (отложения Олдувай Джордж в Танзании).

Все перечисленные цеолиты встречаются в ассоциации друг с другом, располагаясь иногда зонально. Например, в верхнеплейстоценовых отложениях Олдувай Джордж в Танзании ассоциации цеолитовых минералов сменяют одна другую снизу вверх по разрезу в следующем порядке: филлипсит + эрионит → филлипсит + калиевый полевой шпат → анальцим + шабазит → филлипсит → анальцим + шабазит + гидроокислы Fe → филлипсит + натролит. Описанная зональность контролируется, главным образом, составом исходной породы: филлипсит, эрионит, натролит — характерные продукты изменения нефелинового туфа, анальцим, шабазит — трахитового [Нау, 1966].

Зависимость характера аутигенной цеолитовой минерализации от характера исходных пород прослеживается и в отложениях современных содовых озёр. В частности, в туфах и туффитовых глинах, наблюдаемых в центральной части разрезов озёр Овенс и Чина (Калифорния), основными цеолитами являются филлипсит, клиноптилолит и эрионит с резко подчиненным количеством анальцима, в то время как в выше- и нижележащих глинистых (бестуфовых) осадках оз. Чина картина обратная, а бестуфовые осадки оз. Овенс цеолитов практически не содержат.

Осадки этих же озёр и расположенного вблизи них оз. Сирлес свидетельствуют о том, что при практически равной щелочности ($\text{pH} = 9,1-9,5$) разная минерализация вод приводит к формированию по одинаковым исходным породам различной аутигенной минерализации (анальцим + филлипсит + клиноптилолит + эрионит + сирлезит в туфах, преобразованных под действием сравнительно низкоминерализованных вод озёр Овенс и Чина, и анальцим + сирлезит + калиевый полевой шпат в аналогичных туфах высокоминерализованного оз. Сирлес [Нау, 1966]).

Помимо цеолитов, к характерным аутигенным минералам в отложениях содовых озёр относятся альбит, калиевый полевой шпат, кварц, содовые и некоторые борные минералы. В отдельных случаях в распределении их и цеолитов наблюдается пространственная зональность (например, калиевый полевой шпат сменяется анальцимом в периферических частях туфогенных отложений Вилкинс Пик Мембер, Грин Ривер формации, Колорадо).

По данным, приведенным в работе [Нау, 1966], цеолиты в осадках содовых озер образуются путем кристаллизации из растворов, обогащенных компонентами, полученными в результате полного растворения исходного стекла. Цеолитизация стекла в твердом состоянии при его девитрификации или гидратации не наблюдается. В пользу этого свидетельствует образование цеолитов в условиях свободного роста, т.е. в порах, кавернах и в качестве цементирующей массы в пустотах, полученных в результате полного растворения исходного стекла. В случае частичного растворения стекла его реликты нецеолитизированы.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что цеолитовые глины, образовавшиеся в резко щелочных средах, значительно отличаются от цеолитов, возникших в нейтральных или слабо щелочных обстановках минералобразования. Прежде всего, это сказывается на составе минеральных парагенезисов и их распространении по глубине и в пространстве, которые напрямую зависят от изменения солёности озерных вод в связи с сезонными колебаниями и изменениями фациальных обстановок. В резко агрессивных обстановках содовых озер цеолиты образуются исключительно кристаллизуясь из растворов, при этом роль вулканического стекла состоит в том, что, растворяясь практически полностью, оно резко повышает количество растворенного кремнезема и щелочных элементов в поровых растворах, что создает условия для садки цеолитов.

Роль температуры в процессе формирования цеолитовых глин. В большинстве известных месторождений цеолитовых глин материнским материалом для формирования цеолитов является вулканическое стекло и, соответственно, месторождения, как правило, расположены вблизи продуцирующих стекло вулканических построек, в зонах с тепловыми характеристиками, несколько превышающими значения нормального регионального теплового потока. Кроме того, вулканический пепел мог попадать в бассейн осадконакопления в разогретом состоянии. Минеральные ассоциации цеолитовых глин позволяют оценивать температуру образования в них цеолитов в первые десятки градусов °C. Однако могут возникать ситуации, когда эти значения превышаются. Выше, при описании цеолитов в неогеновых отложениях Вьетнама, была отмечена возможность формирования цеолитов по так называемому "тепоятоклавному" способу, подразумевающему образование и существование в изолированных пространствах породы нагретых минералобразующих растворов. Иногда такие растворы могут наблюдаться

на довольно обширных территориях. В качестве примера можно привести цеолитопроявление, находящееся в Центральной Монголии, в месте, называемом Машугай-Худук, у горы Дурбан-Дериту. Несмотря на то, что характер туфогенного разреза этого цеолитопроявления мало отличается от разрезов других цеолитопроявлений, расположенных на территории Центральной Монголии, набор вторичных минералов здесь иной, что объясняется особенностями постседиментационной истории туфогенно-осадочной толщи.

Судя по конфигурации пластов, характеру их слистости и слойчатости, туфогенные осадки у подножия горы Дурбан-Дериту накапливались в условиях небольшого изолированного озерного водоема. В дальнейшем вулканогенно-осадочные отложения были перекрыты мощными (до 80 м), переслаивающимися потоками онгонитов и онгориолитов. При этом эксплозивные породы (туфы вулканогенно-осадочной толщи) и лавы онгонитовых потоков были результатом единого цикла вулканизма; их образование в геологическом смысле было практически одновременным, с некоторым опережением эксплозивных процессов.

Преобразование пластов туфов, залегающих в основании разреза, происходило, по-видимому, еще до начала излияния лав при взаимодействии пепловых частичек стекла с водой озера в условиях относительно низких температур. Образовавшиеся на этой стадии цеолиты представлены клиноптилолитом, с которым в резко подчиненном количестве (на рентгенограммах фиксируются только наиболее интенсивные пики) ассоциируют шабазит, эрионит и феррьерит.

На последующих стадиях извержения раскаленные онгонитовые потоки перекрыли не только пепловые пласты (состав частиц стекла в которых не изменился), но и воды озера. При этом вследствие нагревания, агрессивность воды могла резко возрасти, часть воды, вероятно, испарилась, а у оставшегося раствора, по всей видимости, резко изменился солевой состав и щелочность. Таким образом, в центральной и граничной с потоком частях разреза стекло преобразовывалось совершенно в других условиях, чем на начальной стадии процесса "озерного" изменения стекла.

В результате изменился и состав аутигенных минералов: преобладать стал шабазит, в ассоциации с ним появились калиевый полевой шпат и гидрослюда, возросло количество эрионита, а присутствие клиноптилолита и феррьерита стало фиксироваться только по единичным пикам на рентгенограммах. Изменился и состав аутигенного смектита. Если в нижней части разреза на рентгенограммах

фракции размерностью меньше 0,001 мм базальное отражение [001] смектита располагалось в области 12,6Å, что соответствует Na-разновидности минерала, то в аналогичных фракциях образцов из центральной и верхней частей разреза оно передвинулось в область 15Å, что отвечает Mg- или Ca-Mg-смектиту.

В отношении парагенезисов аутигенных минералов разрез у подножия горы Дурбан-Дериту представляется как бы двухэтажным.

Парагенезис нижней части: клиноптилолит + Na-смектит ± феррьерит ± эрионит ± шабазит сформировался в условиях поверхностных температур и в слабосоленых водах палеозера с относительно низкой минерализацией. Не исключено, что формирование клиноптилолита и остальных цеолитов было несколько разорвано во времени, и до перекрытия вулканогенно-осадочной толщи лавовыми потоками пепловые частички стекла изменялись только с образованием клиноптилолита и Na-смектита.

Парагенезис верхней части разреза: шабазит + эрионит + калиевый полевой шпат + Mg-смектит + клиноптилолит ± феррьерит является результатом разложения стекла в условиях повышенных температур, солености и щелочности растворов, нагретых и минерализованных перекрывающими лавовыми потоками. О большой агрессивности минералообразующих растворов свидетельствует также тот факт, что в центральной и верхней частях разреза изменены не только стекло, но и плагиоклаз, по которому развиваются цеолит и гидрослюда, а также биотит, который замещен агрегатом гидрослюда и карбоната.

Обобщая закономерности формирования цеолитовых глин на территории Центральной Монголии и в других регионах, можно отметить, что равномерное распределение цеолитов в толще вулканогенно-осадочных пород озераго генезиса указывает на спокойные обстановки аутигенного минералообразования. Парагенезисы вторичных цеолитов прямо зависят от палеообстановок. На основе одинаковых материнских пород (например, на кислых туфах) в нейтральных средах при температурах менее 25°C образовывались простые парагенезисы, состоящие чаще всего из одного клиноптилолита или клиноптилолита и смектита. Изменение щелочности и минерализации вод

палеозера приводило к усложнению парагенезисов и к образованию в них ассоциации из двух-трех цеолитов. При относительно низких температурах основное влияние на видовой состав цеолитов оказывала минерализация вод, в частности, например, ее магниевая специфика, которая привела к образованию редкого цеолита – феррьерита. В случае повышенных температур возрастала и роль компонентов, поступающих в раствор из реакционноспособных окружающих пород, имеющих калиевую специфику. Это приводило к кристаллизации калиевых эрионита и шабазита.

Завершая раздел о формировании цеолитовых глин отметим, что в осадках близповерхностной зоны непосредственно после седиментации осадка и даже на стадии не закончившейся его литификации начинаются метасоматические процессы, приводящие к превращению вулканогенных (туфы, тефры) или вулканогенно-осадочных (туфопесчаники, туфоаргиллиты и т.п.) пород в типично осадочные образования, такие как глины или глинистые песчаники, обогащенные цеолитами. Основными факторами данного процесса являются температура и соленость (кислотность/щелочность) вод бассейна седиментации и химический состав материнской твердой фазы (главным образом, изменяющейся пирокластики). В процессе цеолитизации изменение этих параметров даже в приповерхностной зоне может привести к тому, что новообразованные цеолиты, в свою очередь, становятся метастабильными и превращаются либо в смектиты (вплоть до образования бентонитов), либо в новые стабильные генерации цеолитов, отличающиеся от первых генераций и составом, и структурой. Эти преобразования могут происходить в изолированных водоемах без дополнительного погружения осадочных толщ. Иногда можно наблюдать смены новообразованных цеолитосодержащих минеральных парагенезисов в зависимости от изменения фациальных и межсезонных обстановок бассейнов седиментации (например, в содовых озерах). При этом может формироваться горизонтальная зональность в распределении вторичных минералов. Смена цеолитов может идти не только в сторону формирования новых цеолитов и смектитов, но и в сторону образования таких минералов, как кварц или альбит.

Часть II

**Закономерности распространения вторичных минералов
в осадочных и вулканогенно-осадочных породах
тектонически-активных областей
с аномальными тепловыми и/или барическими условиями**

Закономерности вторичного изменения пород в тектонически активных областях к настоящему времени достаточно хорошо исследованы. В отечественной науке в последнее время это связано, главным образом, с работами О.В. Япаскурта, В.Т. Лукьяновой и ряда других исследователей, которыми установлены основные особенности катагенетических процессов в геосинклинальных и орогенных областях. В отношении вторичного минералообразования эти особенности сводятся к следующему [Лукьянова, 1995, Япаскурт, 1992]:

- в геосинклинальных и орогенных областях направленность изменения состава, структуры, физических свойств пород (или общий характер их катагенетического преобразования) аналогична таковой на платформах;

- интенсивность катагенеза осадочных формаций в орогенных областях больше зависит от типа тектонических структур, в которых участвуют осадочные толщи, чем от возраста и глубины погружения осадочных формаций, интенсивность катагенеза пород заметно возрастает в областях наиболее напряженного тектонического режима;

- интенсивность катагенеза осадочных формаций возрастает в областях активных тектонических движений и увеличенного теплового потока и зависит от процессов динамотермальных активизаций на определенных историко-геологических этапах развития региона, наиболее глубоким преобразованием отличаются породы в зонах глубин-

ных разломов, сопровождающихся значительным подтоком глубинного тепла.

Следовательно, установлено, что в пределах геоструктур с активным тектоническим режимом основными факторами вторичного минералообразования выступают не изменения значений литостатического давления и теплового градиента в зависимости от глубины погружения осадков, а величины стрессовых (тектонических) напряжений и значения тепловых характеристик восходящих глубинных термальных потоков.

Вследствие этого, геологическими процессами, контролирующими вторичное минералообразование в тектонически активных структурах, становятся гидротермальные, динамотермальные и барические процессы. Особенности и закономерности вторичной минерализации, формирующейся в конкретных геологических условиях, при которых данные процессы проявлены наиболее ярко, рассматриваются ниже. При этом особое внимание уделено максимально информативным условиям вторичного минералообразования – современному и молодому *гидротермальному* минералообразованию, и вторичному минералообразованию под действием *стрессовых* напряжений в современных и молодых геоструктурах растяжения и сжатия. Такое рассмотрение необходимо для того, чтобы выработать критерии распознавания однотипных вторичных минералов, сформированных в разных геологических условиях.

Глава 5

Вторичные минералы в геоструктурах с аномальным тепловым режимом

Вторичные минералы гидротермально измененных пород

Впервые отношение к гидротермальному процессу как явлению, формирующему состав и свойства осадочной оболочки Земли, было выражено группой авторов в 70-х годах XX в. [Тимофеев, Щербаков, 1972; Тимофеев и др., 1979]. Был предложен термин "гидротермальный литогенез", подразумевающий воздействие гидротермальных растворов на вулканогенно-осадочные отложения и формирование из последних качественно новых, в основном глинистых пород. Авторы показали, что составы и свойства, как исходных пород, так и гидротермальных растворов, участвующих в процессе гидротермального литогенеза, могут варьировать в очень широких пределах. В частности, рассматривалось влияние на породы (от базальтового до риолитового состава) хлоридно-натровых, сульфатно-хлоридно-натровых, хлоридно-сульфатно-натровых, хлоридно-гидрокарбонатно-натровых растворов, а также сульфатных вод и конденсатов. Температура нормальных и перегретых растворов варьировала от 10 до 350°C, их pH менялся от 1,5 до 8, минерализация – от 0,3 до 7,5 г/л. Авторы пришли к выводу, что во всех этих условиях "основными процессами приповерхностного гидротермального литогенеза являются глинизация осадочных и вулканогенно-осадочных образований и обогащение их рудными компонентами. Состав глинистых минералов определяется химическим составом и физико-химическими параметрами гидротермальных растворов и не зависит от петрографического состава изменяющихся пород. Физико-химические параметры парогидротерм во многом зависят от ландшафтных условий их разгрузки" [Тимофеев и др., 1979, с. 15].

Позднее В.Б. Курносов предложил под термином "гидротермальный литогенез" понимать "все процессы взаимодействия вода-порода, спровоцированные высоким тепловым потоком, проходящие во всем пространстве конвективных гидротермальных систем при участии растворов независимо от генезиса их водной и катионно-анионной составляющих, вызывающие перераспределение вещества в земной коре, а также, в определенных случаях, участвующие в глобальном обмене веществом между литосферой и гидросферой" [Осадочные бассейны..., 2004, с. 273]. Эта формулировка ликвидирует искусственный барьер, ограничивающий рамки гидротермального литогенеза лишь приповерхностной зоной, и включает в понятие гидротермально-метасоматические процессы, происходящие не только с осадочными и вулканогенно-осадочными породами, но и с магматическими.

Близость условий минералообразования приводит к тому, что набор вторичных минералов, формирующихся в процессе гидротермального литогенеза, аналогичен таковому, возникающему при диа-, катагенетическом преобразовании пород. Однако в составе вторичных минералов, в характере их распределения в толщах пород, в особенностях минеральных парагенезисов и некоторых других признаках наблюдается много различий, которые, в какой-то мере, могут служить критериями для выделения того или иного позднего (наложенного) геологического процесса, протекающего с участием фильтрующихся или застойных растворов. Особенности вторичной минерализации, присущей процессу гидротермального литогенеза, наиболее ярко проявлены в измененных породах областей современных гидротермальных проявлений. Это связано с тем, что в этих зонах протекает "естественный эксперимент", параметры которого могут быть

определены, как в пространстве, так и во времени. Поэтому ниже детально будут рассмотрены особенности вторичного минералообразования в современном гидротермальном процессе.

Метасоматическая зональность измененных пород в областях выходов современных парагидротерм

Современное состояние проблемы (краткий обзор) и метасоматическая зональность измененных пород в областях с пластовой фильтрацией гидротермальных растворов. Первые детальные работы по исследованию особенностей состава, свойств и закономерностей распределения измененных пород в областях современного гидротермального процесса были проведены в середине XX в. Основопологающей работой в изучении вторичных минералов в это время явилось исследование гидротермально измененных пород месторождения Вайракей в Новой Зеландии [Steiner, 1953]. А.Стейнер показал, что ~250-метровая толща, состоящая из чередующихся аргиллитов, алевролитов, кислых стекловатых туфов и туфогенных песчаников, под воздействием перегретых ($>300^{\circ}\text{C}$) хлоридно-натровых термальных вод превращается в ассоциацию глинисто-цеолитово-адуляровых новообразований, развивающихся по материнским породам. В распределении вторичных минеральных ассоциаций наблюдается вертикальная зональность, выражающаяся в смене сверху вниз по разрезу следующих метасоматических зон: сернокислотного выщелачивания → аргиллизации → цеолитизации → фельдшпатизации. В зоне сернокислотного выщелачивания основными вторичными минералами являются каолинит, алунит, опал; в зоне аргиллизации – монтмориллонит; цеолитизации – вайракеит, морденит и, реже, гейландит; фельдшпатизации – адуляр, альбит. При этом плотные слабопроницаемые аргиллиты практически не изменяются.

А.Стейнером на месторождении Вайракей была установлена основная тенденция преобразования исходных пород под воздействием минерализованных перегретых вод. В дальнейшем эта схема уточнялась и дополнялась в зависимости от состава и свойств как субстрата исходных пород, так и фильтрующихся восходящих или пластовых растворов. Было показано, что монтмориллонит может ассоциировать с корренситом и /или хлоритом. Среди цеолитов, помимо вышеперечисленных, широко распространены ломонтит, шабазит, анальцим и другие. Причем в пределах цеолито-

вой зоны может наблюдаться собственная вертикальная зональность (сверху–вниз): шабазит → анальцим → мезолит+сколецит → стильбит → ломонтит [Walker, 1960; Kristmannsdottir, Tomasson, 1978]. В глубинных зонах гидротермально измененных пород широко распространены эпидот, пренит, альбит.

В России пионерскими работами по изучению гидротермалитов стали исследования С.И.Набоко [1963], а позднее С.И. Набоко с соавторами [Набоко и др., 1965] на Паужетском месторождении (Камчатка) установили пять следующих метасоматических зон, развивающихся по туфам дацитового, андезито-дацитового, андезито-базальтового состава и сменяющих одна другую по мере погружения.

I. Зона кислотного выщелачивания: 1) каолинит + лимонит + опал; 2) каолинит + опал + алунит; 3) каолинит + монтмориллонит + опал + пирит. Распространение ассоциаций, как правило, ограничено изотермой $<100^{\circ}\text{C}$.

II. Зона аргиллизации и цеолитизации: 1) монтмориллонит + анальцим, 2) монтмориллонит + анальцим + морденит. Ассоциации распространены в пределах изотерм $80\text{--}150^{\circ}\text{C}$.

III. Зона цеолитизации и фельдшпатизации: 1) ломонтит + адуляр (сопутствующие – кальцит, кварц, монтмориллонит, хлорит, сфен, эпидот, пренит), 2) ломонтит + адуляр + альбит (сопутствующие – кальцит, кварц, монтмориллонит, хлорит, сфен, апатит, эпидот, пренит). Ассоциации распространены в пределах изотерм $100\text{--}250^{\circ}\text{C}$.

IV. Зона пропилитизации: 1) кальцит + хлорит + пирит (сопутствующие – ломонтит, альбит, кварц, сфен, апатит, пренит, эпидот), 2) кальцит + хлорит + пирит + ангидрит (сопутствующие – альбит, кварц, сфен, апатит, пренит, эпидот), 3) кальцит + хлорит + пирит + гидросерпентин (сопутствующие – альбит, кварц, сфен, пренит, эпидот), 4) кальцит + хлорит + пирит + ломонтит. Ассоциации встречаются в пределах изотерм $150\text{--}320^{\circ}\text{C}$.

V. Подзона окварцевания (по разломам, T растворов – $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$): 1) кварц + адуляр (сопутствующие – апатит + сфен), 2) гидрослюда + кварц + пирит, 3) гидрослюда + кварц + кальцит + пирит.

Преимущественное развитие той или иной минеральной ассоциации в приведенной последовательности зависит от состава исходных пород и растворов, температуры растворов и их кислотно-щелочного и окислительного потенциалов. Как указывает С.И.Набоко, из-за пульсационного характера самих глубинных термальных вод и разбавляющего и окисляющего действия атмосферных осадков границы зон расплывчатые.

В настоящее время, благодаря развитию новых методов исследования, закономерности вторичного минералообразования на Паужетском месторождении изучены глубже, и выявленная ранее С.И.Набоко с соавторами метасоматическая зональность, уточнена и дополнена (рис. 2.1).

Определение взаимоотношений внутри парагенезисов вторичных минералов и замеры температур и химического состава газовой-жидких включений показали, что температурно-химические параметры термальных растворов изменяются во времени и пространстве. Были выделены вторичные изменения, характерные для зоны восходящей фильтрации термальных растворов и опережающих ее зон растекания. Это дало возможность определить этапы в развитии гидротермальной системы (прогрессивный, экстремальный и регрессивный) и показать, что каждому этапу соответствуют стабильные в данных физико-химических обстановках вторичные минералы, которые при смене параметров системы становятся метастабильными и замещаются новыми, устойчивыми и изменившимися условиями минеральными новообразованиями [Трухин, Петрова, 1976]. Особенно ярко эти изменения запечатлеваются во вторичных минералах, способных изменять химический состав без изменения кристаллической структуры, т.е. в цеолитах и слоистых силикатах.

А.Д.Коробов детально рассматривал закономерности минералообразования на регрессивной стадии развития гидротермальной системы [Коробов, 1992; Коробов и др., 1992; Рычагов и др., 1993]. Им для измененных пород Паужетского парогидротермального месторождения предложена следующая схема последовательной смены устойчивых вторичных минеральных парагенезисов (по мере падения температуры растворов и изменения их состава от хлоридно-натровых до хлоридно-углекислых и сернокислых): хлорит + "аномальный" альбит + эпидот + пирит + лейкоксен (среднетемпературная пропилитизация, температуры от 330 до 300–280°C) → ломонтит + вайрацит + анальцит + пренит, а так же иллит + карбонат + кварц + хлорит + пирит + сфен (интенсивная цеолитизация + трансильванская низкотемпературная пропилитизация, температуры от 300–280 до 200°C) → смешанослойные триоктаэдрические хлорит-сметиты + смешанослойные диоктаэдрические иллит-сметиты + адуляр + в-леонгардит + кварц (гидротермальная аргиллизация пропилитов, температуры 200–150°C) → клиноптилолит + морденит + диоктаэдрический смектит и др. (высококремнистая цеолитизация и смектитизация, температуры 150–80°C) → диоктаэдрический

смектит или каолинит (глинообразование, температуры <100°C) (табл. 2.1, см. рис. 2.1).

Интересно отметить также полученные А.Д.Коробовым данные по гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений во вторичных минералах [Рычагов и др., 1993]. Эти замеры позволили А.Д.Коробову установить следующий порядок кристаллизации вторичных минералов и их ассоциаций из гидротермальных растворов (Паужетское месторождение) по мере остывания последних (°C): актинолит-кварц (310–300); гранат-кварц (320–300); кварц-альбит-кальцит (310–290); кварц-эпидот-кальцит (320–280); кварц-ломонтит (275–190); кварц-вайрацит-кварц (230–190); кварц-хлорит-кальцит (245–170); кварц-адуляр-кварц (195–175); леонгардит-кальцит (180–170); кварц-морденит-кальцит (135–90); клиноптилолит-кальцит (110–80); прожилковый кальцит (150–50).

А.Д.Коробов также обращает внимание на влияние антропогенного фактора на изменение параметров термальных растворов. По его данным, эксплуатация Паужетской ГЭС привела к падению температуры вод за период 1970–1980 гг. на 20–30°C [Рычагов и др., 1993]. Уменьшение температуры растворов вызвало и изменение набора вторичных минералов. В частности, парагенезисы, содержащие хлорит, заместились ассоциациями со смешанослойными (хлорит-монтмориллонит) или смектиновыми (монтмориллонит) минералами.

Примером вторичных минеральных парагенезисов экстремальной стадии минералообразования могут служить гидротермалиты изучаемой в последнее время Океанской гидротермальной системы (о. Итуруп, Южные Курилы) (рис. 2.2) [Фролова и др., 1999]. Температура растворов на выходе из скважины достигает 300–320°C, мощность разреза – 1200 м. Наиболее высокотемпературная (350–450°C) стадия изменения пород выражена развитием зоны вторичных кварцитов (ассоциация кварца, серицита, эпидота, хлорита).

Температурам 250–300°C отвечает широкое распространение ассоциации: хлорит + кварц + вайрацит + альбит + эпидот, называемой авторами ассоциацией среднетемпературных пропилитов. Интервалу 180–260°C (низкотемпературных пропилитов) соответствует парагенезис: хлорит + ломонтит + корренсит + гидрослюда + кальцит. Понижение температуры растворов (100–180°C) в периферической зоне термопроявления приводит к замещению хлорита монтмориллонитом и образованию ассоциации гидротермальных аргиллитов с типоморфными минералами – опал + тридимит +

ЗОНЫ ИЗМЕНЕНИЯ		МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ									
ЗОНА СЕРНОКИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ		каолинит каолинит - смектит (пирит + гетит + гидрогетит + гематит + кварц)									
ЗОНА АРГИЛЛИЗИТОВ		 смектит (диоктаэдрический) + (пирит + кварц)									
ЗОНА ВЫСОКОКРЕМНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ И АРГИЛЛИЗИТОВ		 клиноптилолит + морденит + (смектит диоктаэдрический + гейландит)									
ЗОНА ПРОПИЛИТОВ	аргиллизированные пропилиты	смектит триоктаэдрический A:B - 50:50 A:B - 60:40 A:B - 80:20	{ эпидот + + "аномальный альбит + + пирит + + лейкоксен] + (адуляр + + β-леонгардит + + кварц)	низкотемпературные пропилиты	смектит триоктаэдрический A:B - 50:50 A:B - 60:40 A:B - 80:20	{ [ломонтит + + вайрацит + + анальцим + + пренит] (адуляр + + β-леонгардит + + кварц)	фашия трансильванских пропилитов	смектит диоктаэдрический A:B - 60:40 A:B - 70:30 иллит диоктаэдрический	{ [карбонат + + кварц + + хлорит + + пирит + + сфен + + адуляр + + β-леонгардит + + кварц]		
	среднетемпературные хлорит-альбитовые пропилиты	хлорит триоктаэдрический		фашия трансильванских пропилитов	иллит диоктаэдрический						
	пропилиты	среднетемпературные хлорит-альбитовые пропилиты	хлорит триоктаэдрический	{ (эпидот + + "аномальный" альбит + + пирит + + лейкоксен)	низкотемпературные пропилиты	хлорит триоктаэдрический	{ ломонтит + + (вайрацит + + анальцим + + пренит)	фашия трансильванских пропилитов	иллит диоктаэдрический	{ карбонат + + кварц + + (хлорит + + пирит + + сфен)	

Рис. 2.1. Схема зональности гидротермально измененных пород Паужетской геотермальной системы [Коробов и др., 1992]

Таблица 2.1

Температурный режим образования минералов и основных их ассоциаций из гидротермальных растворов Паужетского месторождения парогидротерм [Рычагов и др., 1993]

Минеральная ассоциация	Минерал-термометр	Интервал температур, °С
Актинолит-кварцевая	Кварц	330–320
Кварц-эпидот-кальцитовая	—	320–280
Кварц-альбитовая	—	310–290
Эпидот-кальцитовая	Кальцит	320–290
Кварц-ломонитовая	Кварц	275–190
Кварц-хлоритовая	—	245–170
Кварц-вайраkitовая	—	230–190
Кварц-адуляровая	Кварц, адуляр	195–175
Хлорит-кальцитовая	Кальцит	230–170
β -лессонгардит-кальцитовая	—	180–170
Морденит-кальцитовая	—	135–90
Клиноптилолит-кальцитовая	—	110–80
Кальцитовая	—	170–50

монтмориллонит. В поверхностной зоне (-100°C) выделяются две подзоны опал-каолинитовая и моноопаловая.

Еще одним хорошо изученным, но редко цитируемым в литературе примером метасоматической зональности является термальное поле Мутновской гидротермальной системы (Камчатка). Термовмещающими здесь являются миоцен-четвертичные породы, представленные переслаиванием базальтовых, андезитовых и риолитовых литокристалловитрокластических туфов и лав. Состав гидротермальных растворов закономерно эволюционирует от хлоридно-натровых основного высокотемпературного ($T = 240\text{--}350^{\circ}\text{C}$) резервуара на глубине свыше $800\text{--}1000\text{ м}$, до сульфатно-натровых конденсатных растворов близповерхностного формирования ($T = 50\text{--}110^{\circ}\text{C}$) области естественной разгрузки гидротерм на дневную поверхность [Словцов, 1996].

И. Б. Словцов приводит следующую схему метасоматической зональности Мутновского геотермального месторождения (рис. 2.3).

Кварц-эпидот-хлоритовая зона, глубина распространения $700\text{--}1000\text{ м}$. Соответствует области циркуляции хлоридно-натровых углекислых (CO_2 – $70\text{--}80\text{ об.}\%$, H_2S – $12\text{ об.}\%$), щелочных ($\text{pH} = 6\text{--}9$) растворов с $T = 240\text{--}350^{\circ}\text{C}$. Характерно развитие двух минеральных парагенезисов: 1) основного – кварц-эпидот-хлоритового и 2) кварц-адулярового (глубины $700\text{--}900\text{ м}$), приуроченного к контактам литологических разностей пород и образующегося в условиях первичного вскипания глубинных восходящих хлоридно-натровых растворов при $T = 100\text{--}240^{\circ}\text{C}$.

Вайраkit-пренитовая с кварцем зона, глубина распространения $150\text{--}800\text{ м}$. Соответствует области двухфазной циркуляции растворов с $T = 180\text{--}200^{\circ}\text{C}$, $P = 2,5\text{--}4\text{ бар}$. Растворы слабокислые ($\text{pH} = 5\text{--}6$), углекислые (CO_2 – $82\text{ об.}\%$, H_2S – $65\text{ об.}\%$).

Иллит-хлорит-кальцитовая зона, глубина распространения $100\text{--}900\text{ м}$. Соответствует области циркуляции конденсатных сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатно-щелочных ($\text{pH} = 9$), дегазированных, азотных (N_2 – $73,4\text{ об.}\%$, H_2S – $0,2\text{ об.}\%$), окисленных растворов нисходящего потока с $T = 150\text{--}240^{\circ}\text{C}$.

Монтмориллонит-цеолитовая зона, глубина распространения $0\text{--}10\text{ м}$. Соответствует области циркуляции нагретых ($T = 150^{\circ}\text{C}$) грунтовых близнейтральных ($\text{pH} = 6\text{--}7$) вод гидрокарбонатно-кальциевого состава.

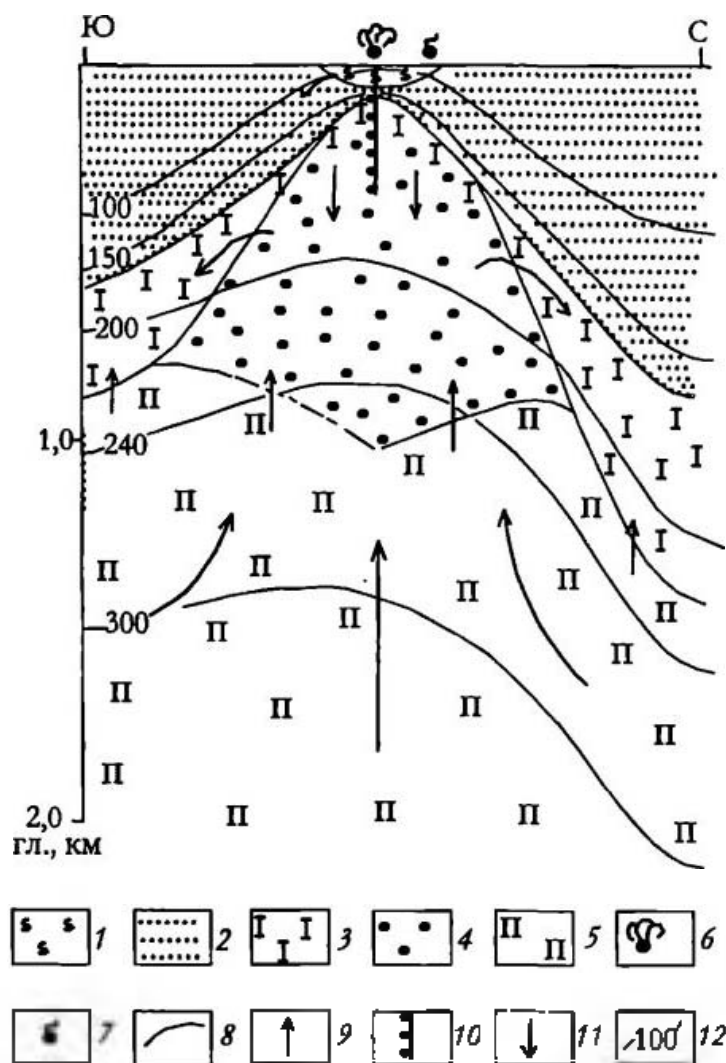
Монтмориллонит-пиритовая с опалом зона, приурочена к выходам гидротерм на поверхность в виде парогазовых струй с $T = 98\text{--}110^{\circ}\text{C}$. Конденсаты парогазовых струй близки по составу к таковым “парового” резервуара месторождения (CO_2 – $80\text{--}90\text{ об.}\%$, H_2S – $5\text{ об.}\%$, $\text{pH} = 3\text{--}4$).

Каолинит-алунит-опаловая с гидроксидами железа зона, приурочена к местам выхода гидротерм на поверхность в виде горячих источников и грязевых котлов сульфатно-натровых, кислых ($\text{pH} = 2,6\text{--}3$) дегазированных растворов с $T = 50\text{--}96^{\circ}\text{C}$. Тяготеет к пониженным участкам рельефа и подвержена интенсивному влиянию атмосферных факторов.

Последние две зоны описаны И. Б. Словцовым, как субаэральные фации, первые четыре – как

Возраст	Глубина м	Пробы	Типы пород	Гидротермальные зоны	Вторичные минералы	Степень переработки
Q _{п-IV}	100		Туфы псаммито-мелкопсефитовые	Моно-опаловая	Опал, оксиды Fe	100
			андезито-дацитовые	Опал-кальци-шпатовая	Опал, каолинит	60-80
			Лавы андезитов			
			Туфы псефитовые, андезито-дацитовые с прослоем псаммитовых в интервале 150-180 м	Гидротермальных аргиллитов	Монтмориллонит, опал, тридимит	20-30 60-90
N ₂ Q _{1,1b}	300		Туфы псефитовые			
			Лавы андезитов			
	400		Туфоалевролиты с редкими прослоями псаммито-псефитовых туфов андезито-базальтового состава	Аргиллизированных пропилитов	Монтмориллонит, гидрослюда, хлорит, кальцит, опал	80-100
			Дайка андезито-базальтовая			
	500		Туфы псаммито-псефитовые андезито-базальтовые	Трансильванских пропилитов	Хлорит, кальцит, гидрослюда	70-80
			Дайка андезито-базальтовая	Цеолитовых пропилитов	Хлорит, ломонтит	50-60
N ₂ pz	600		Туфы псефитовые с прослоем псаммитовых	Кварц-адулярная	Кварц, адуляр, серицит, вайрацит	80-100
			Дайка андезито-базальтовая			
	700		Туфы псефитовые кристаллолитокластические, андезито-базальтовые с мало-мощными прослоями андезитов и андезито-базальтов	Среднетемпературных пропилитов		60-80
				Кв.-адуляр.		80-100
	800				Хлорит, альбит, вайрацит, кварц, серицит, эпидот	60-80
				Среднетемпературных пропилитов		
	900					
	1000			Кварц-адулярная		80-100
				Среднетемпературных пропилитов		60-80
	1100		Туфы псефитовые, крупнопсефитовые литокластические андезито-базальтовые	Вторичных кварцитов	Кварц, серицит, эпидот, хлорит	90-100

Рис. 2.2. Зональность Океанской системы [Фролова и др., 1999]



субповерхностные фации гидротермального изменения.

Физико-химические параметры фильтрующихся термальных растворов и состав вмещающих пород являются главными, но не единственными факторами, обуславливающими характер вторичной минерализации и формируемой ею метасоматической зональности. Велика роль сеймотектонических обстановок, воздействующих на характер миграции термальных вод. Раскрытие новых и консервация старых термопроводящих путей может приводить к перемещению очагов разгрузки термальных растворов и, в связи с этим, наложению новых минеральных парагенезисов на ранее образованные. Наиболее часто в этих случаях происходит наложение кварц-адуляровых парагенезисов на сформированные ранее ассоциации пропилитов или цеолитов. Но отмечены случаи развития более высокотемпературных вторичных минералов по низкотемпературным. Так, например, широко известная вертикальная зональность в гидротермалитах Исландии (сверху – вниз): шабазит → цеолиты группы натролита →

Рис. 2.3. Схема зональности Мутновского поля [Словцов, 1996]

1 – зона сернокислотного выщелачивания. Соответствует области естественной разгрузки гидротерм на поверхность в виде парогазовых струй и термальных источников и циркуляции сульфатно-натриевых кислых (pH – 2–3) конденсатных растворов близповерхностного формирования с $T = 60–110^{\circ}\text{C}$; 2 – монтмориллонит-цеолитовая зона. Соответствует области циркуляции нагретых грунтовых вод гидрокарбонатно-кальциевого состава с $T < 150^{\circ}\text{C}$; 3 – иллит-хлорит-кальцитовая зона. Соответствует области циркуляции конденсатных растворов нисходящего потока сульфатно-хлоридно-гидрокарбонатного состава (pH – 9), азотных, интенсивно дегазированных с $T = 150–240^{\circ}\text{C}$; 4 – вайракиит-пренитовая с кварцем зона. Соответствует двухфазовой циркуляции пароконденсатных растворов гидрокарбонатно-сульфатного состава (pH – 5–6), углекислых, "парового" резервуара с $T = 150–240^{\circ}\text{C}$; 5 – кварц-эпидот-хлоритовая зона. Соответствует области циркуляции хлоридно-натровых растворов (pH – 6–9) восходящего потока основного гидротермального резервуара с $T = 240–350^{\circ}\text{C}$; 6 – парогазовые струи; 7 – термальные источники; 8 – границы метасоматических зон; 9 – восходящий поток растворов основного гидротермального резервуара; 10 – прорывы пара из "парового" резервуара; 11 – нисходящие потоки растворов; 12 – геоизотерма и значение температуры

стильбит → ломонтит сечется околотрещинными измененными зонами, обогащенными ломонитом [Гептнер и др., 1987]. А. Р. Гептнер придает большое значение влиянию обновляющихся порций фильтрующихся трещинных растворов на процессы вторичного минералообразования. Он полагает, что изменение набора вторичных минералов в трещинных пространствах происходит не вследствие регрессивного изменения свойств растворов, а благодаря поступлениям новых порций последних, характеризующихся иными физико-химическими свойствами.

Гидротермалиты месторождений Вайракей, Паужетское, Океанское, Мутновское, термопроявлений в Исландии и ряда других мест формируются преимущественно под влиянием термальных растворов пластовой фильтрации. Закономерности такого изменения, рассмотренные выше, хотя и являются основными, но несколько отличаются от характера преобразования вмещающих пород, фильтрация парогидротерм в которых подчиняется трещинному контролю. Теоретическое обоснование этого различия и общих закономерностей формирования метасоматической зональности среди других работ очень четко, как нам представляется, дано в исследовании М. Ю. Коротаева [1990], которым проведено математическое моделирование закономерностей образования метасоматической зональности в околотрещинном

пространстве породы при фильтрации сквозь нее кипящих растворов. Автором рассматривается случай, когда изначально гомогенный и равновесный с минералами поровый раствор вскипает непосредственно в поровом пространстве при фильтрации из толщи горных пород в трещинную зону, являющуюся зоной максимального падения флюидного давления.

Расчеты М.Ю. Коротаева показали, при фильтрации *гомогенных* растворов, равновесных с породой, в последней практически не образуется зон изменения. Падение давления в этом случае может приводить к уменьшению плотности растворов. При этом растворимость минералов уменьшается, что способствует осаждению последних из растворов и закупорке пор и каналов вплоть до полного затухания процессов фильтрации.

При фильтрации *гетерогенного* раствора при понижении давления растворимость минералов в газовой фазе падает, а в жидкости, наоборот, увеличивается. При фильтрации один из флюидов (газовая фаза) осаждает минералы, второй (жидкий водный раствор) растворяет их. Закупорка пор и связанное с этим прекращение процесса метасоматоза уже невозможно.

Объясняя возникновение околотрещинной зональности, М.Ю. Коротаев пишет: "Степень отклонения растворов от начального равновесного состояния и соответственно глубина метасоматической переработки исходной породы тем больше, чем значительнее понижение флюидного давления. Внутренние зоны характеризуются максимальной интенсивностью изменения и непосредственно примыкают к трещинной структуре, внешние, наоборот, удалены от нее. Направление фильтрации – от неизменных пород через внешние метасоматические зоны к внутренним и далее в трещинную полость. Границы между метасоматическими зонами, фиксирующие собственно метасоматическую зональность, могут быть резкими (на фронте начала кипения или при достижении границ термодинамической устойчивости фаз) или плавные, образующиеся в результате постепенного растворения или осаждения минерала при изменении условий вдоль колонны фильтрации. Возможно также изменение на резком фронте количественных соотношений фаз при том же количественном минеральном составе в результате скачкообразного изменения количественных соотношений газа и жидкости в порах..." [Коротаев, 1990, с.138, 139]. При этом зависимость состава метасоматитов и, соответственно, вторичных минералов от расстояния вдоль колонки может иметь сложный характер, обладать точками экстремума

(геохимической кульминации) и инверсии (сменой режима привноса–выноса), может наблюдаться переменность состава изоморфных минералов.

Перемещение границы начала кипения в направлении противоположном фильтрации порождает, по М.Ю. Коротаеву, два пути метасоматического преобразования породы.

Первый путь, когда скорость изменения флюидного давления превосходит скорость реакций между раствором и твердой фазой, в результате чего процесс метасоматоза охватывает сразу весь возможный интервал. Это происходит в породах с высокой пористостью и проницаемостью. Интенсивность процесса преобразования породы с течением времени увеличивается, слабоизмененные метасоматиты изменяются все интенсивнее, постепенные переходы между зонами сменяются "нормальной" метасоматической колонкой, мощность самой колонки остается практически неизменной.

Второй путь характерен для пород с малой пористостью и проницаемостью. В таких породах изменение флюидного давления меньше, чем скорость реакций растворов с твердой фазой, и метасоматическая колонка формируется сразу, метасоматические зоны разрастаются в направлении, противоположном фильтрации растворов. Скорости продвижения границ зависят от скоростей фильтрации и постепенно уменьшаются.

Градиенты давления в колонках фильтрующихся растворов могут превышать предел прочности горных пород. В этом случае возможно механическое разрушение пород, формирование новых систем трещиноватости и даже брекчирование, т.е. развитие новых путей для движения термальных растворов, образование новых вторичных минералов и формирование своего рода ритмической зональности.

Моделирование закономерностей движения перегретых растворов в гидротермальном процессе позволило Ю.М. Коротаеву не только поставить, но и в какой-то мере ответить на следующие вопросы: почему происходит усиление интенсивности и изменения пород в направлении просачивания растворов; в чем причина наличия в пределах одной колонки как резких фронтов замещения, так и постепенных переходов между отдельными зонами; как объяснить переменность состава минералов – твердых растворов в пределах метасоматических зон; почему возможна сложная, немонотонная зависимость изменения состава пород и минералов от расстояния вдоль колонки, наличие точек экстремума и инверсии; почему происходит разуплотнение метасоматитов и понижение температуры минералообразо-

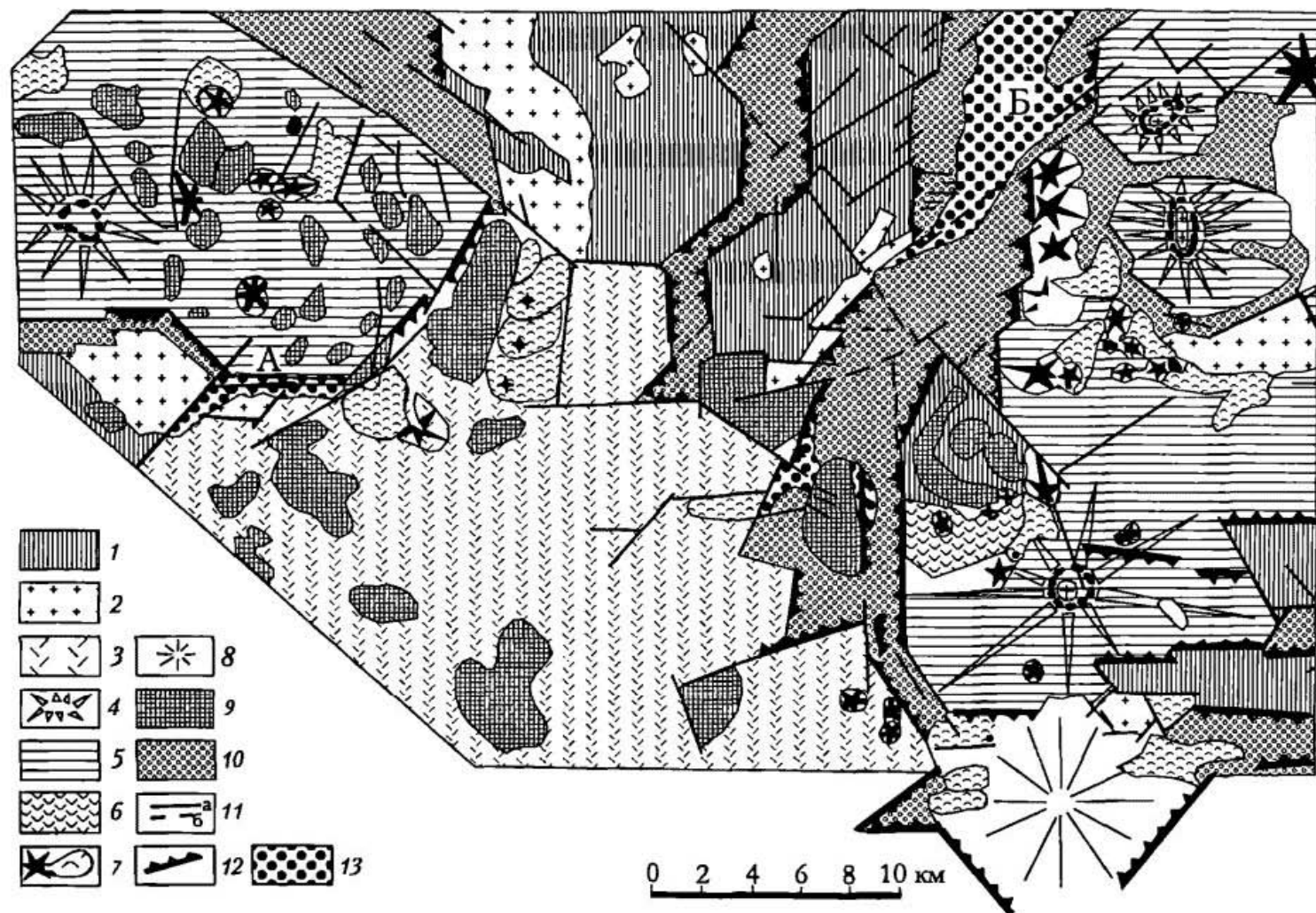


Рис. 2.4. Тектоническая схема района Большие-Банного и Паратунского месторождений (составили Э.Н. Эрлих и Ю.П. Трухин)

1 — породы нижнего структурного комплекса (N_1^{1-2}); 2 — интрузии гранодиоритов и диоритов, 3 — поле развития пород — аналогов березовской серии; 4 — вулканические центры алнейского времени; 5 — поле развития пород — аналогов алнейской серии; 6 — нижнечетвертичные платоэффузивы; 7 — мелкие лавовые вулканы и шлаковые конуса базальтового состава (Q_4); 8 — Вилучинский вулкан (Q_4); 9 — килые экструзивные купола, связанные с алнейским вулканическим комплексом; 10 — поле развития рыхлых (аллювиально-ледниковых) отложений четвертичного времени; 11 — разломы (a — предполагаемые, б — установленные); 12 — разломы с известным направлением смещения в четвертичное время; 13 — гидротермальные теплоаномалии; А — Большие-Банная, Б — Паратунская

вания в их внутренних зонах и ряд других [Коротеев, 1990].

Ниже мы попытаемся проиллюстрировать установленные закономерности на примерах Паратунского и Большие-Банного месторождений парогидротерм на Камчатке.

Особенности распределения вторичных минералов во вмещающих парогидротермы толщах при трещинной фильтрации растворов. Детальному описанию некоторых закономерностей современного гидротермального процесса с характерной трещинной фильтрацией парогидротерм (Большие-Банное и Паратунское месторождения) посвящена отдельная монография [Трухин, Пет-

рова, 1976]. В настоящей работе отметим только те аспекты, которые относятся непосредственно к проблеме вторичного минералообразования в гидротермально измененных породах.

Фрагмент геолого-структурной карты, составленной Э.Н. Эрлихом и Ю.П. Трухиным [1969], представлен на рис. 2.4. Видно, что месторождения локализованы в пределах структур грабенов, ограниченных дуговым в плане разломом северо-западного простираия.

Большие-Банное месторождение. Пространственное положение Большие-Банной тепловой аномалии контролируется дуговым разломом. Месторождение расположено в субширотной его части и, помимо основного разлома, рассечено

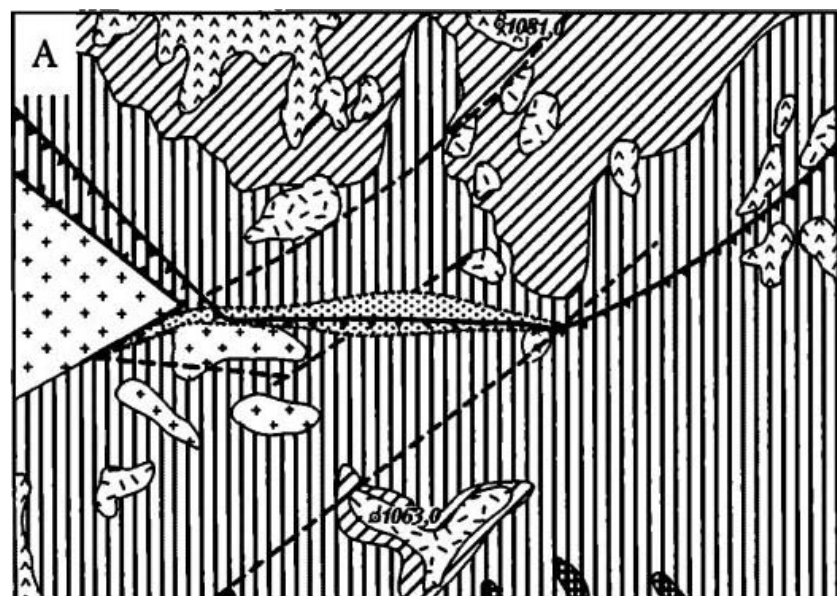
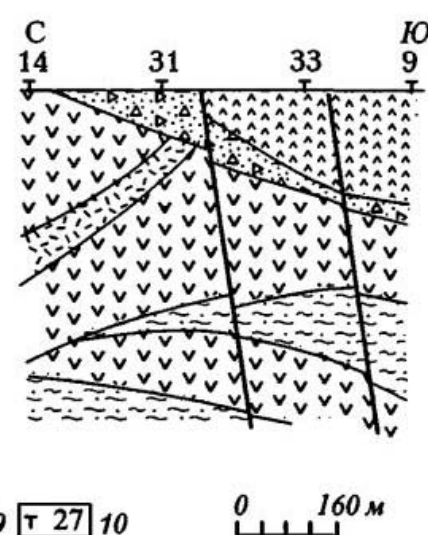
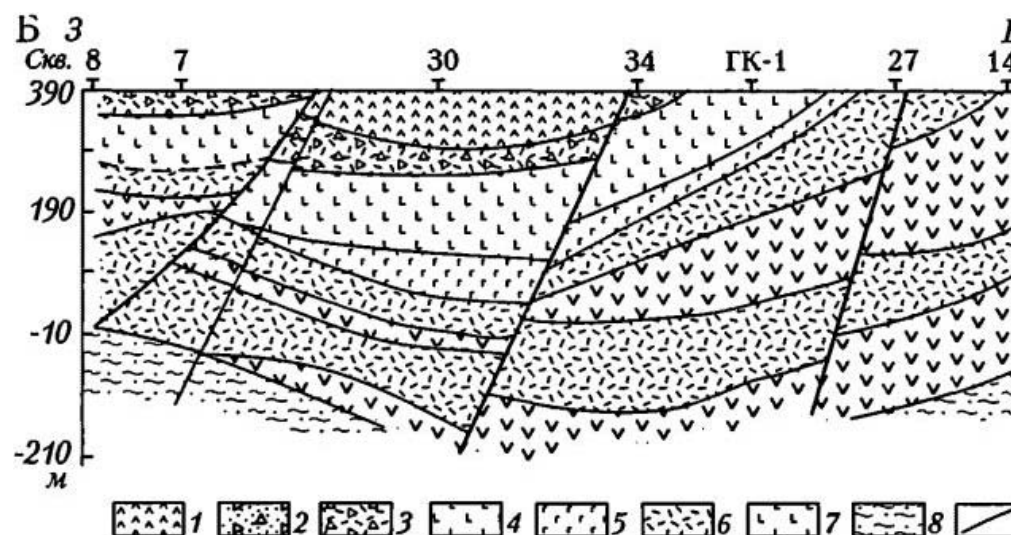
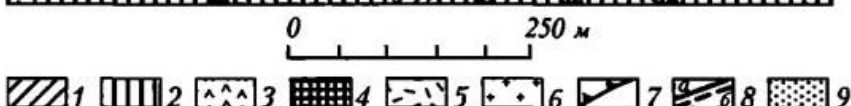


Рис. 2.5. Тектоническая схема (А) и литологический разрез (Б) Больше-Банного месторождения (составил Ю.П. Трухин)

А: 1 – верхняя толща, представленная потоками лав липаритового состава, туфами липаритов, туфобрекчиями, в подчиненном количестве отмечены лавы дацитового состава; 2 – нижняя толща, представленная туфами андезитов, андезито-дацитов, липарито-дацитов, липаритов, включающая потоки лав андезитов и андезито-дацитов; 3 – голоценовые базальты и андезито-базальты; 4 – лавовые потоки андезито-дацитов; 5 – экструзии липаритов и связанные с ними лавовые потоки; 6 – интрузии диоритов; 7 – дуговой разлом; 8 – поздние тектонические нарушения (а – установленные, б – предполагаемые); 9 – современная гидротермальная теплоаномалия



Б: 1 – верхнечетвертичные оливиновые базальты; 2 – четвертичные галечники и конгломераты; 3 – алевропсаммитовые кристалло-литовитрокластические туфы дацита; 4 – алевропсаммитовые витрокластические туфы липарито-дацитового состава; 5 – алевропсаммитовые и псаммитовые кристалловитрокластические туфы липарита; 6 – пироксен-плагиоклазовые андезиты; 7 – алевропелитовые до алевропсаммитовых туфы дацита; 8 – тектонические нарушения; 9 – номер скважины

серией более мелких нарушений северо-восточного простираия (рис. 2.5А). Месторождение достаточно хорошо разбурено, вмещающие гидротермы породы вскрыты скважинами до глубины ~1200 м.

Возраст вмещающих пород определен как миоценовый. Породы представлены в верхней части разреза переслаиванием туфов дацитов и липаритов, а в нижней – андезитов, андезито-базальтов и туфов дацитов, встречаются секущие дайки базальтового состава (см. рис. 2.5Б).

Как показано Ю.П. Трухиным, *изотемпературное поле* Больше-Банной гидротермальной тепло-

аномалии образует сложную, выпуклой формы поверхность, вытянутую в субширотном направлении, которая круто погружается на юг и полого – к северу (рис. 2.6). Очевидно, что конфигурация поверхности изотемпературного поля строго подчинена системе тектонических нарушений. При этом общая субширотная ориентировка определена основным северо-западным разломом, контролирующим пространственное положение месторождения в целом. Подчинение конфигурации поверхности изотемпературного поля системе тектонических нарушений указывает на

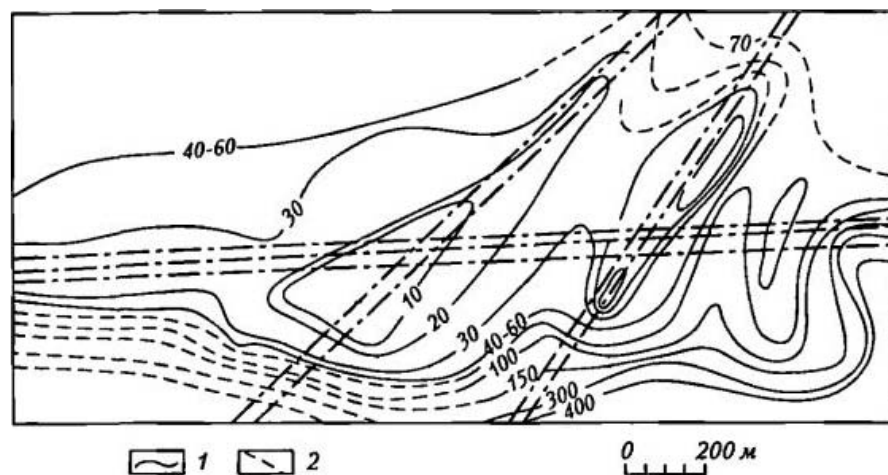


Рис. 2.6. Конфигурация поверхности изотемпературного поля (для 110°C) Больше-Банного месторождения (составлено Ю. П. Трухиным)
Изогипсы: 1 – установленные, 2 – предполагаемые

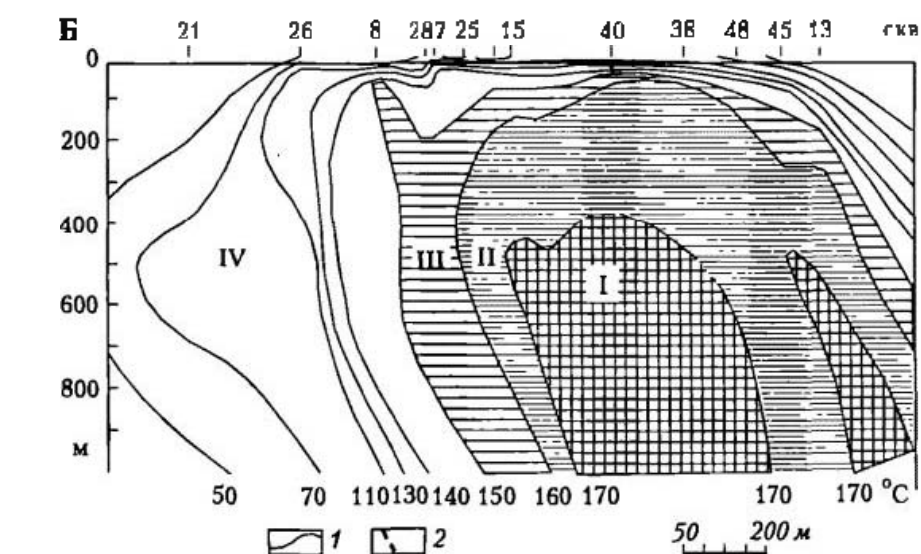
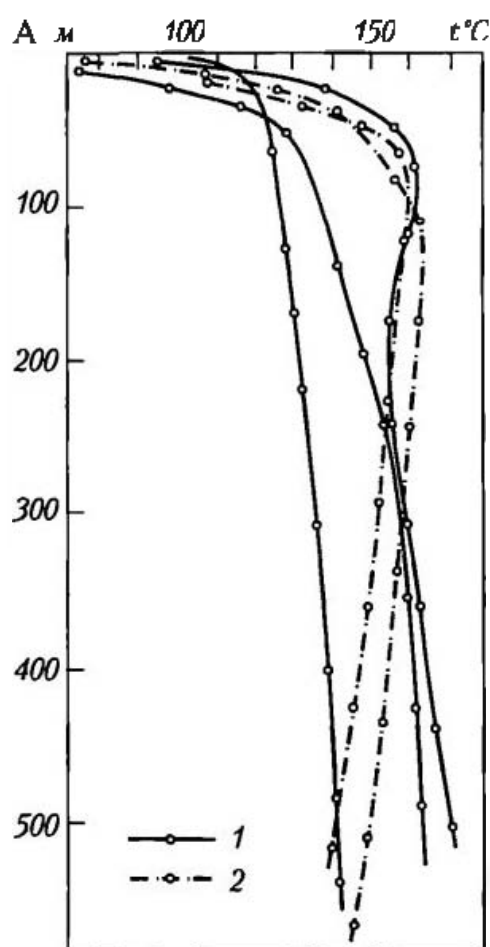


Рис. 2.7, Б. Обобщенный термометрический разрез блока толщи пород Больше-Банного месторождения
I, II – зоны восходящей фильтрации гидротермального потока; III, IV – зоны растекания гидротермального потока
1 – линии изотерм; 2 – тектонические нарушения

Рис. 2.7, А. Термограммы по скважинам Больше-Банного месторождения
1 – первый тип, 2 – второй тип

тектонический контроль движения термальных растворов.

В пределах изотемпературного поля установлено наличие двух типов изменения температуры с глубиной (рис. 2.7А). Термограммы первого типа характеризуют постепенное возрастание температуры по мере увеличения глубины, для второго типа отмечается повышение температуры до определенной глубины и последующее понижение ее.

В соответствии с типом термограмм на месторождении выделены различные температурные зоны (рис. 2.7Б). В зоне I (центральной) наблюдается непрерывное увеличение температуры с глубиной и выделяется наиболее высокотемпературная зона, характеризующаяся возрастанием температуры с глубиной. К этой зоне приурочены скважины, извлекающие термальные воды с максимальной температурой, достигающей 170°C. В зонах II–IV (периферических) ход изменения

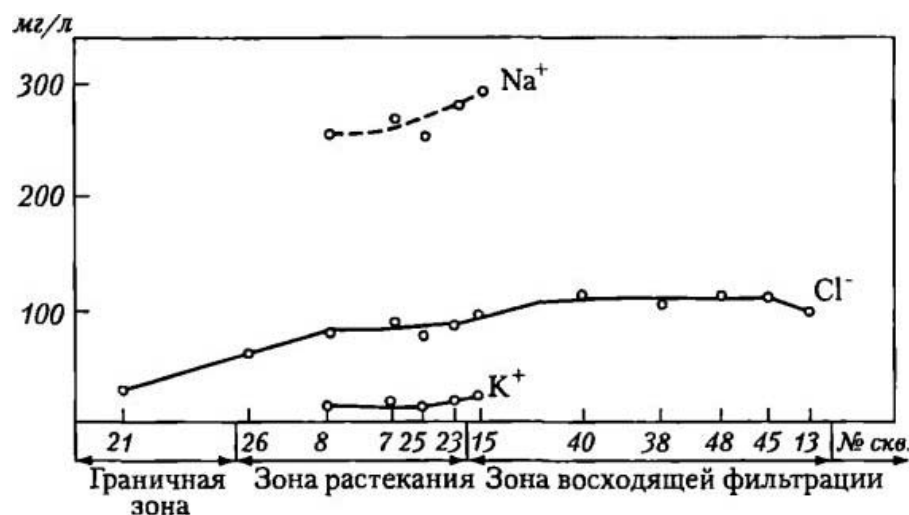


Рис. 2.8. Гидрохимический разрез Больше-Банного гидротермального потока

температуры описывается термограммами второго типа. В этих частях разрезов температура возрастает только до определенных глубин, где достигают максимума, с дальнейшим увеличением глубины температура закономерно понижается. При этом изотермы повернуты в сторону высокотемпературной зоны. Такое соотношение температурных зон может иметь место только в случае крутовосходящего гидротермального потока, на периферии которого существует зона субгоризонтального растекания. Полученные данные свидетельствуют о восходящем движении гидротермального потока на Больше-Банном месторождении, осуществляющегося с юга на север под углом 80–85°.

По химическому составу фильтрующиеся гидротермальные растворы Больше-Банного месторождения относятся к типу сульфатно-хлоридно-натриевых. Общая минерализация растворов составляет 1,3 г/л, достигая иногда 1,7 г/л. Термальные растворы, извлеченные на устье скважин, характеризуются нейтральной или щелочной реакцией — $\text{pH} = 7,0\text{--}8,4$. Измерения величины pH растворов проводились до глубины 160 м, на которой она соответствовала 6,1. С дальнейшим увеличением глубины кислотность растворов вряд ли значительно возрастает, так как процессы дегазации растворов, обуславливающие резкое изменение pH , наиболее интенсивно происходят в зоне вскипания (парообразования) перегретых гидротерм в близповерхностных условиях в интервале глубин 0–162 м.

Химический состав термальных растворов закономерно меняется в зависимости от зоны гидротермального потока. Максимальные концентрации Cl^- , Na^+ , K^+ отмечаются в скважинах,

пройденных в зоне восходящей фильтрации (рис. 2.8). В зонах растекания и взаимодействия гидротермального потока с холодными подземными водами содержание указанных компонентов падает. Граничная зона (на Больше-Банном месторождении мощность граничной зоны ~200 м в 4–5 раз меньше мощности термального потока) является зоной переходного химического состава от термальных к холодным подземным водам. Распределение по сечению гидротермального потока концентраций Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 менее четко фиксирует зону восходящей фильтрации и зону растекания, однако в граничной зоне содержание этих компонентов также резко падает.

Аналогично перечисленным компонентам по сечению гидротермального потока изменяется и газовый состав. В термальных растворах из зоны восходящей фильтрации отмечено максимальное содержание в газовой смеси углекислоты и минимальное — азота. В зоне растекания отмечается некоторое понижение содержания углекислоты и возрастает содержание азота. В граничной зоне углекислота практически отсутствует.

Следует подчеркнуть еще одну важную закономерность химического состава термальных вод. Эта закономерность, отмеченная С. И. Набоко [1963] для Паужетского месторождения и подтвержденная для Больше-Банного и Паратунского месторождений, заключается в различиях в концентрациях одних и тех же химических элементов в фильтрующихся трещинных растворах (т.е. растворах, извлекаемых скважинами) и в застойных поровых растворах (т.е. получаемых при отжатии из образцов).

Изменения концентраций элементов при этом не бывают закономерными и не всегда зависят от характера и степени преобразования вмещающих пород.

Гидротермальное изменение пород и метасоматическая зональность. Гидротермальный метасоматоз на Больше-Банном геотермальном месторождении развивается по всей эффузивно-пирокластической толще пород и охватывает весь ряд вмещающих пород. Наибольшей переработкой отличаются породы более основного состава. Измененные породы обычно осветлены. В составе продуктов гидротермального изменения обнаружены альбит, адуляр, гидрослюда, кварц, ломонит, томсонит, эпидот, цоизит, хлорит, монтморил-

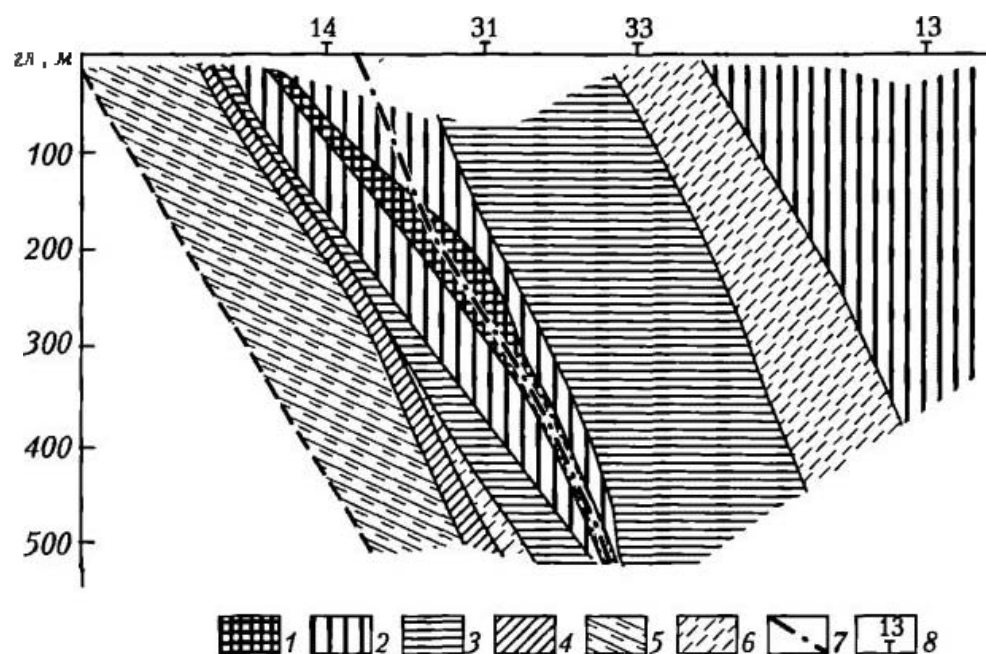


Рис. 2.9. Метасоматическая зональность на Больше-Банном месторождении

1–6 – метасоматические зоны: 1 – кварц-гидротермальная, 2 – адулярная, 3 – альбит-гидротермальная, 4 – адуляр-альбитовая, 5 – альбитовая, 6 – альбит-цеолитовая; 7 – тектонические нарушения; 8 – номера скважин

лонит, сфен, кальцит, апатит, флюорит, халькопирит, самородные медь и свинец. Учитывая, что наибольшим распространением пользуются кварц, альбит, адуляр, гидрослюда, метасоматиты Больше-Банного месторождения могут быть отнесены к альбит-адуляр-серицитовая фации формации пропилитов, являющейся промежуточной между адуляр-серицитовой и альбит-серицитовой фациями, выделяемыми Н.И. Наковником [1954].

В гидротермально измененной толще пород месторождения выделен следующий ряд метасоматических зон: 1) альбит-цеолитовая, 2) альбитовая, 3) альбит-гидротермальная, 4) альбит-адулярная, 5) адулярная, 6) кварц-гидротермальная (рис. 2.9). Из следующего ниже описания распределения вторичных минералов в выделенных зонах видна большая зависимость состава и свойств новообразований от характера первичной матрицы, по которой они развиваются или которую они замещают. Чтобы нивелировать эту зависимость, метасоматические зоны выделялись, в основном, по комплексу тех вторичных минеральных ассоциаций, которые развиваются по одинаковым компонентам исходной породы. За такие компоненты были приняты плагиоклазы, изначально присутствующие во всех типах пород вскрытых разрезов и являющиеся достаточно реакционноспособными. Выделяемая таким способом зональность являет-

ся в какой-то мере условной. В пределах каждой из зон могут быть встречены и другие вторичные минералы, развивающиеся либо по иным первичным компонентам, либо формирующиеся в свободных пространствах породы. Однако такой подход дает возможность наиболее полно судить о направленности процесса метасоматического изменения в зависимости от глубины расположения пород и характера фильтрующихся сквозь них растворов, исключив при этом влияние первичного состава.

Альбит-цеолитовая зона описана в интервале глубин 5–60 м (скв. 33) и 460–500 м (скв. 31). Эта часть разреза представлена гидротермально измененными оливковыми андезито-базальтами (скв. 33), пироксен-роговообманковыми андезитами и кристалловит-

рокластическими туфами дацита (скв. 31). По вкрапленникам эффузивов, кристаллам и обломкам кристаллов пирокластических пород образуется ряд замещающих комплексов вторичных минералов: Пл (№ 75–80) → Аб (№ 5–7) + Лом + Ка + Ап; Пл (№ 46–47, 56–57) → Аб (№ 5–7) + Лом + Ка + Эп + Ап; Ол → Хл; Ав → Хл + Ка + Сф; Ро → Хл + Ка + Сф; Кв → Оп (первичный, магматический кварц в условиях гидротермального метасоматоза пород Больше-Банного месторождения, как правило, устойчив).

Замещение плагиоклазов и авгита – частичное. Оливин и роговая обманка замещаются полностью с образованием псевдоморфоз. Основная микролитовая масса базальтов и андезитов замещена частично, с образованием замещающего комплекса Хл + Кв + (Эп). Общий характер замещения микролитов плагиоклаза и пироксена аналогичен отмеченному по одноименным вкрапленникам. Стекло (кристалловитрокластических туфов) разложено полностью, с образованием замещающего комплекса Хл + Кв + (Эп). Совокупность пор и трещин в породах данной зоны выполнена гидротермальной, хлоритом, кальцитом, эпидотом, ломонитом. Отмеченные минералы присутствуют в следующих ассоциациях: Лом; Лом + Ка; Лом + Ка + Хл; Ка; Ка + Хл; Лом + Ка + Эп.

Гидротермальный метасоматоз андезито-базальтов осуществляется с привнесом SiO_2 , Na_2O , MgO и выносом CaO . Содержания в измененных породах TiO , Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 + FeO близки к таковым в неизмененных породах.

Адуляровая зона вскрыта скважинами в интервалах глубин 150–180 м (скв. 14), 170–300 м (скв. 10), 180–217 м (скв. 31), 290–380 м (скв. 31), 380–460 м (скв. 13). В указанных интервалах разрез представлен гидротермально измененными оливковыми базальтами (дайки), пироксен-роговообманковыми андезитами, кристалловитрокластическими туфами дацитов и липаритов. Реакции взаимодействия с растворами вкрапленников эффузивов и кристаллокластической составляющей пирокластических пород сопровождаются образованием следующих замещающих комплексов: Пл (№ 75–80) → Ад + Ка + Эп; Пл (№ 47–56) → Ад + Ка + Гс + Эп; Пл (№ 11–13) → Ад + Ка + Гс + Эп; Ол → Хл; Ав → Хл + Ал; Ро → Хл + Ка + Сф; Би → Гб + Хл + Ка + Сф + Ап; Кв → Ол.

По основной (микролитовой) массе андезитов и базальтов развит замещающий комплекс Кв + Гс + Хл + Эп. Аналогичен тип замещения витрокластической составляющей дацитовых кристалловитрокластических туфов. В обоих случаях степень замещения крайне неоднородна и колеблется в пределах 10–70% объема исходной породы. Кварц-альбитовая основная масса обломков, липаритовых туфов сохраняет свежий облик. Замещению подвергаются только чешуйки биотита (Гб + Гс) и цементирующее обломки кислое стекло (Хл + Гс). В значительном количестве в гидротермально измененных породах данной зоны присутствует пирит. Он обычно корродирован с образованием оторочек гидроксидов железа. Полости трещин выполнены кальцитом, кварцем, ломонтитом, хлоритом, монтмориллонитом, образующими следующие ассоциации: Ка + Лом + Хл; Ка + Лом + Мон; Ка + Кв; Кв; Ка.

Метасоматоз в данной зоне осуществляется с привнесом SiO_2 , K_2O и выносом остальных породообразующих элементов. Минералогически это выражается в широком распространении в метасоматитах этой зоны вторичного кварца. Привнес в породы K_2O сопровождается кристаллизацией адуляра. Часть K_2O расходуется на образование калийсодержащих слюд (гидрослюды).

Альбитовая зона отмечена на глубинах 20–70 м (скв. 13), 20–60 м (скв. 24), 227–435 м (скв. 14). В этих интервалах вскрыты гидротермально измененные пироксен-роговообманковые андезиты и кристалловитрокластические туфы липари-

та. Вкрапленники эффузивов, кристаллы и обломки кристаллов туфов обнаруживают следующие типы замещения: Пл (№ 41–46) → Аб (№ 1–8) + Ка + Хл + Ал; Ав → Хл + Сф; Ро → Хл; Би → Гб + Хл + Ап.

Следует подчеркнуть, что кислый плагиоклаз (олигоклаз № 11–14) туфов липарита сохраняется без изменения. Степень замещения остальных минералов различна. Плагиоклаз (андезин № 41–46), а также авгит замещены частично. Для роговой обманки и биотита характерно полное замещение. Замещающий комплекс минералов, образующийся за счет основной (микролитовой) массы андезитов, имеет состав: Кв + Хл + Пт + Ап. Замещение частичное и, как и в предшествующей метасоматической зоне, крайне неоднородное. Кварц-альбитовая (фельзитовая) основная масса обломков липаритов туфов не затронута вторичными процессами; кислое (цементирующее) стекло полностью замещено хлоритом. Пустоты и трещины пород выполнены кальцитом, кварцем, ломонтитом, хлоритом в ассоциациях: Ка + Лом; Ка + Кв + Лом; Ка + Хл + Пт.

Метасоматоз андезитов осуществлялся с привнесом SiO_2 , Na_2O , а также FeO + Fe_2O_3 и выносом остальных породообразующих оксидов. В отношении липаритовых туфов однозначно судить о химических преобразованиях сложно в связи с большими колебаниями составов исходных пирокластических пород.

Альбит-адуляровая зона, как и предшествующая, вскрывается на различных глубинах: 20–58 м (скв. 6), 70–100 м (скв. 13), 170–320 м (скв. 13), 190–227 м (скв. 14), 470–505 м (скв. 18). На этих глубинах разрез представлен гидротермально измененными пироксен-роговообманковыми андезитами, кварцевыми диоритами, кристалловитрокластическими туфами дацита: Пл (№ 46–47, 56–57) → Аб (№ 2–6) + Ад + Гс + Ка + Эп; Ав → Хл + Ка; Ро → Хл + Сф.

Как и в предшествующих зонах, плагиоклазы и авгит замещены частично. Полное замещение для этих двух минералов наблюдается редко, но оно обычно для роговой обманки. Основная (микролитовая) масса андезитов, витрокластическая составляющая кристалловитрокластических и пепловых туфов изменены с образованием замещающего комплекса: Ка + Гм + Хл + Ка + Эп + Ап + Пт. Полости трещин в породах альбит-адуляровой зоны заполнены ломонтитом, кальцитом, кварцем, хлоритом, образующими следующие ассоциации: Ка + Лом + Хл + Ка + Лом; Кв + Ка; Лом; Ка; Хл.

Метасоматоз сопровождался привнесом SiO_2 и K_2O . Двойственное поведение обнаруживает

Na_2O . Имеет место, как привнес его, так и вынос. Остальные породообразующие окислы в процессе метасоматоза частично выносятся.

Альбит-гидрослюдистая зона. Тип метасоматического преобразования пород, отвечающего данной зоне, установлен в интервалах глубин 58–130 м (скв. 6), 70–180 м (скв. 31), 90–470 м (скв. 18), 100–170 м (скв. 13), 110–500 м (скв. 24), 180–190 м (скв. 14), 200–240 м (скв. 6), 326–380 м (скв. 13), 380–450 м (скв. 31). Здесь вскрыты гидротермально измененные оливиновые базальты, пироксен-роговообманковые андезиты, пепловые туфы и туфы липарита. Для альбит-гидрослюдистой зоны типичен следующий характер преобразования минеральных компонентов исходных пород: Пл (№ 75–80, 47–56) → Аб (№ 1–8) + Гм + Ка + Эп; Пл (№ 11–12) + Гм + Ка; Ол → Хл; Ав → Хл + Гм + Ка + Сф; Ро → Хл + Гм + Ка + Сф; Би → Гб + Хл.

Плагиоклазы, авгит и биотит замещены частично. Полное замещение характерно лишь для оливина и роговой обманки. Обращают на себя внимание непостоянство состава гидротермального альбита, слабая степень замещения олигоклаза, а также иной состав замещающего комплекса образующихся по нему минералов в сравнении с плагиоклазом основного и среднего состава.

Основная (микролитовая) масса андезитов и базальтов замещена частично (30–80%). Замещающий комплекс: Ка + Гм + Ка + Эп. Аналогичен тип минерального преобразования и пепловых туфов, однако в последнем случае переработка полная. Кварц-альбитовая основная масса обломков липаритов (в туфах) изменена слабо (Кв + Гм). Кислое (цементирующее) стекло замещено полностью (Хл + Гм). Полости трещин, пустот, каверн выщелачивания выполнены хлоритом, монтмориллонитом, кальцитом, кварцем, эпидотом, ломонтитом. Ассоциации: Хл + Мон; Кв + Хл + Эп; Кв + Хл + Лом; Кв + Ка + Хл.

Гидротермальный метасоматоз андезитов осуществляется с привнесом SiO_2 и K_2O и частичным выносом остальных породообразующих окислов. В целом аналогичен и характер химического изменения базальтов. Однако в последних на фоне привноса SiO_2 и K_2O наблюдается некоторое увеличение содержания Na_2O .

Кварц-гидрослюдистая зона, как правило, пространственно локализована в центральных частях зон тектонических нарушений. Для этой метасоматической зоны характерна максимальная степень преобразования минеральных компонентов исходных пород (исходный минеральный состав, структурные и текстурные осо-

бенности затушевываются полностью). Вместе с тем, в этой зоне в сравнении с предшествующими минимально число новообразованных фаз (Кв + Гс + Ка + Эп), развивающихся по всем первичным минеральным компонентам пород. Кварц-гидрослюдистая зона – единственная, где процесс гидротермального преобразования породы не носит селективный характер.

Метасоматоз пород в данной зоне протекает с интенсивным привнесом SiO_2 и K_2O и частичным выносом остальных породообразующих компонентов.

Анализ пространственного положения метасоматических зон (см. рис. 2.9) показывает их крутое падение на юг под углом 70–75°. Кроме того, очевидно, что тип гидротермального изменения пород не зависит от их первичного состава и генезиса. Тем не менее, последовательность смены в пространстве метасоматических зон вполне закономерна. Непосредственно в зонах тектонических нарушений (зонах интенсивного дробления) формируется кварц-гидрослюдистая метасоматическая зона, последовательно сменяющаяся по мере удаления от зон дробления адуляровой, альбит-гидрослюдистой и альбитовой (или альбит-цеолитовой). Указанная последовательность в какой-то мере нарушается в северной части метасоматического разреза появлением между альбит-гидрослюдистой и альбитовой зонами адуляр-альбитовой зоны. Иногда имеет место выпадение из указанной последовательности адуляровой зоны.

В целом пространственная ориентировка метасоматических зон контролируется системой тектонических нарушений, образованной при заложении дугового в плане разлома. Именно эта система нарушений контролирует пространственное положение и направление движения восходящего гидротермального потока, формирующего Больше-Банное гидротермальное месторождение. Это непосредственно следует из сопоставления метасоматического разреза и отражающих структуру гидротермального потока термометрических разрезов. Среди геотермальных месторождений тип метасоматической зональности Больше-Банного месторождения наиболее близок к описанному А.Стейнером термальному полю Вайотану (Новая Зеландия) [Steiner, 1953].

Паратунское месторождение. Паратунская тепловая аномалия локализована в Паратунском грабене и контролируется в северной части протяженным субмеридиональным разломом, а в южной – тектоническим нарушением северо-восточного

простирается, возникшим как продолжение разлома, ограничивающего грабен с запада (рис. 2.10А).

Возраст пород, вмещающих месторождение, относят к верхнему олигоцену – нижнему миоцену. Породы представлены переслаиванием туфов андезитов и андезито-базальтов (см. рис. 2.10Б).

Конфигурация поверхности температурного поля на Паратунском месторождении подчинена направлениям тектонических нарушений (рис. 2.11А). На месторождении четко выделяются три обособленные теплоаномалии – I, II, III, отвечающих соответственно Среднепаратунскому, Нижнепаратунскому и Северному участкам месторождения (см. рис. 2.11Б). Эти участки образованы тремя в различной степени обособленными восходящими гидротермальными потоками, существенно различающимися по химическому составу и минерализации термальных растворов. Термальные растворы Среднепаратунского гидротермального потока относятся к типу сульфатно-кальциево-натриевых с минерализацией около 1,1 г/л. Нижнепаратунский гидротермальный поток может быть отнесен к типу сульфатно-хлоридно-кальциево-натриевых вод с минерализацией 1,7–2,1 г/л. Скважины, пройденные на Северном участке месторождения, извлекли термальные воды, по типу близкие к сульфатно-натриевым, минерализация – 1,8–2,2 г/л.

Термальные воды по месторождению в целом характеризуются нейтральной или слабощелочной реакцией (рН = 7,7–8,5).

На концентрационных кривых Cl^- , SO_4^{2-} , $(\text{Na} + \text{K})^+$ Паратунской теплоаномалии четко выделяются три пика, приуроченные к зонам восходящей фильтрации соответственно трех участков месторождения (рис. 2.12).

Гидротермальное изменение пород и метасоматическая минеральность. На Паратунском месторождении гидротермально изменен весь комплекс пород (вскрытый скважинами до глубин 1400 м). Эффузивные и пирокластические породы во многих случаях приобретают зеленокаменный облик. Продуктами гидротермальной переработки исходных пород являются следующие минералы: альбит, олигоклаз, адуляр, эпидот, хлориты, пренит, монтмориллонит, широкий набор цеолитов (ломонтит, десмин, гейландит, клиноптиллолит, шабазит, сколецит, вайрацит, эпидесмин, морденит, анальдим), кальцит, гипс, ангидрит, кварц, опал, халцедон, гидроксиды железа, пирит, халькопирит, самородные медь и железо. Наибольшим распространением пользуются альбит, эпидот и хлорит. Это, в соответствии с классификацией Н.И. Наковника, позволяет отнести метасоматиты Паратун-

ского месторождения к эпидот-хлоритовой минеральной фации формации пропилитов.

Выделяются следующие метасоматические зоны (как и на Больше-Банном месторождении за исходную матрицу принят плагиоклаз): 1) альбит-цеолитовая, 2) альбит-эпидот-цеолитовая, 3) альбитовая, 4) альбит-эпидотная. Пространственные взаимоотношения метасоматических зон, выделенных на Среднепаратунском участке, показаны на рис. 2.13.

Альбит-цеолитовая зона вскрыта на глубинах 167–429 м (скв. 39), 160–370 м (скв. 42), 387–538 м (скв. 37). В указанных интервалах глубин разрез представлен гидротермально измененными базальтами, литокластическими, кристалловитрокластическими и пепловыми туфами базальтов и андезитобазальтов. Минеральные компоненты исходных пород обнаруживают следующие замещения: $\text{Пл} (\text{№} 85) \rightarrow \text{Аб} (\text{№} 2-6) + \text{Окл} (\text{№} 11-12) + \text{Лом} (\text{Ng} - 1,513, \text{Nr} - 1,503); \text{Ол} \rightarrow \text{Хл}, \text{Ав} \rightarrow \text{Оп}$.

Для плагиоклазов наиболее обычно частичное замещение, но нередко наблюдаются полностью альбитизированные кристаллы. Противоположный тип полного замещения – образование по плагиоклазу мозаичных псевдоморфов ломонтита. Однако, в основном, отмечается указанная в формуле замещения ассоциация вторичных минералов с сохранением реликтов (участков) первичного плагиоклаза. Примечательно, что альбит и олигоклаз присутствуют совместно в пределах единичного замещаемого кристалла. Авгит не замещен. Основная микролитовая и микродолитовая масса базальта изменена частично с образованием замещающего комплекса: $\text{Лом} + \text{Хл}$. Иной тип преобразования пеплового материала туфов. Состав замещающего комплекса: $\text{Хл} + \text{Гм}$. Преобразование полное. Продукты минерального взаимодействия с гидротермальными растворами обломков литокластических туфов аналогичны таковым для базальта.

Совокупность пор в породах заполнена агрегатным хлоритом и ломонтитом. Полости трещин выполнены ломонтитом, шабазитом, морденитом, гейландитом, кальцитом, монтмориллонитом в ассоциациях: $\text{Хл}; \text{Лом}; \text{Ка}; \text{Пти} + \text{Ка}; \text{Гл}; \text{Лом} + \text{Ша} + \text{Ка}$.

Альбит-эпидот-цеолитовая зона распространена лишь в пределах Нижне-Паратунского участка месторождения. Отмечена на глубинах 158–387 м (скв. 37), 429–560 м (скв. 39), 370–620 м (скв. 42) и более 640 м (скв. 39). На этих глубинах вскрыты гидротермально измененные оливинные базальты, кристалловитрокластические

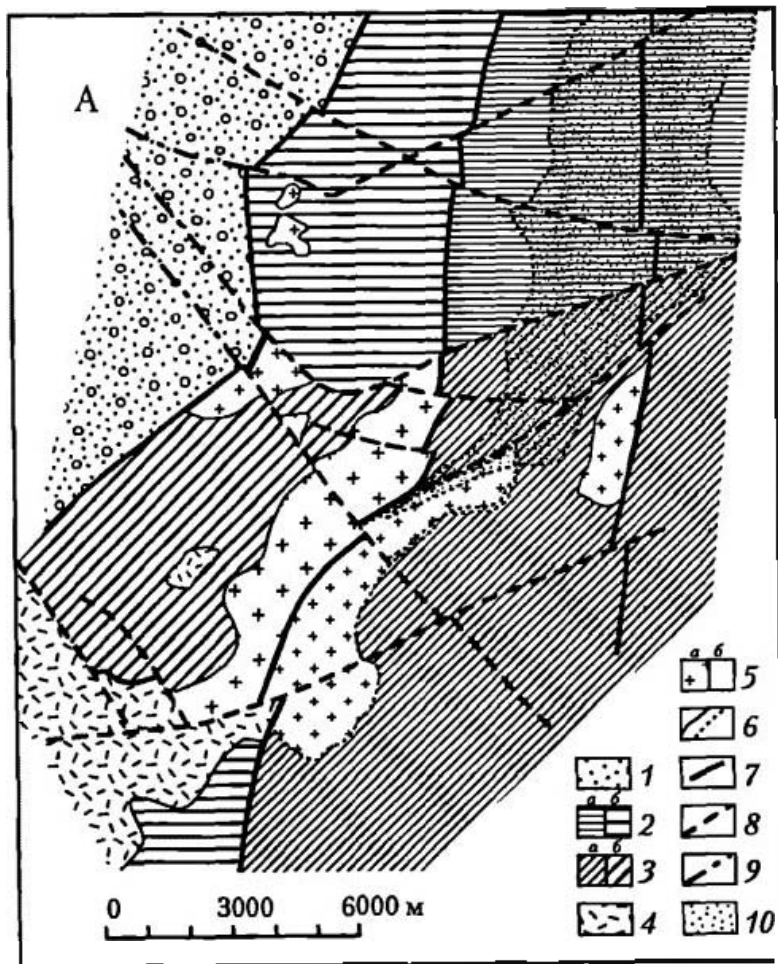
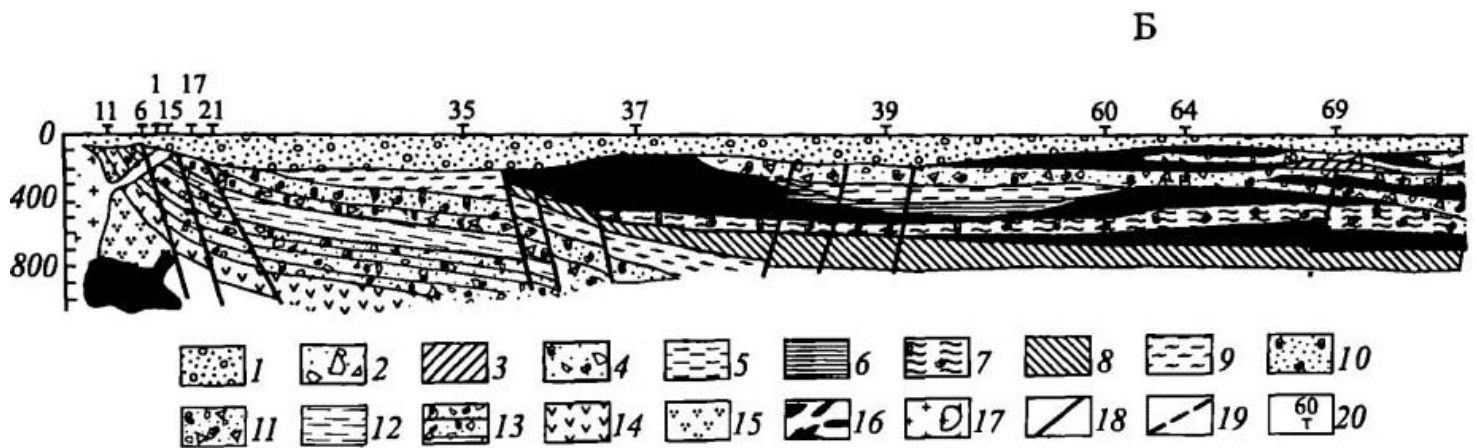


Рис. 2.10. Тектоническая схема (А) и литологический разрез (Б) Паратунского месторождения (составил Ю.П.Трухин)

А: 1 – аллювиально-ледниковые отложения; 2 – верхнепаратунская толща (а – в пределах грабена, б – в пределах положительной структуры); 3 – нижнепаратунская толща (а – в пределах грабена, б – в пределах положительной структуры); 4 – экструзии липаритов и связанные с ними потоки кислых лав; 5 – интрузия диоритов (а – в пределах грабена, б – в пределах положительной структуры); 6 – границы геологических тел, установленные и предполагаемые; 7 – грабенообразующие разломы; 8 – поздние тектонические нарушения (установленные); 9 – поздние тектонические нарушения (предполагаемые); 10 – современная Паратунская гидротермальная теплоаномалия



Б: 1 – аллювиально-ледниковые отложения; 2 – гравеллиты, галечники, переходящие по простиранию в грубофракционированные туффиты; 3 – прослойки туффита с углистыми остатками; 4 – псаммитовые кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 5 – тонкослоистые алевропелитовые пеллоидные туфы, переходящие вниз по разрезу в алевроитовые кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 6 – тонкопеллоидные алевроитовые кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 7 – тонкослоистые алевропелитовые витрокластические туфы андезитов; 8 – грубопеллоидные алевропсаммитовые до псаммитовых кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 9 – переслаивающиеся алевроитовые до алевропсаммитовых кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 10 – неслоистые псаммитовые кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 11 – неслоистые псефитовые литокластические туфы андезитов; 12 – грубопеллоидные алевропсаммитовые до псаммитовых кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 13 – слоистые алевропсаммитовые кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 14 – псефитовые, псефопсаммитовые литокластические туфы андезитов, включающие прослойки туфобрекций; 15 – грубопеллоидные алевроитовые и алевропсаммитовые кристаллолитовитрокластические туфы андезитов; 16 – потоки и силлообразные тела базальтов; 17 – интрузия диоритов и связанные с ней апофизы; 18 – тектонические нарушения установленные; 19 – тектонические нарушения предполагаемые; 20 – номер скважины

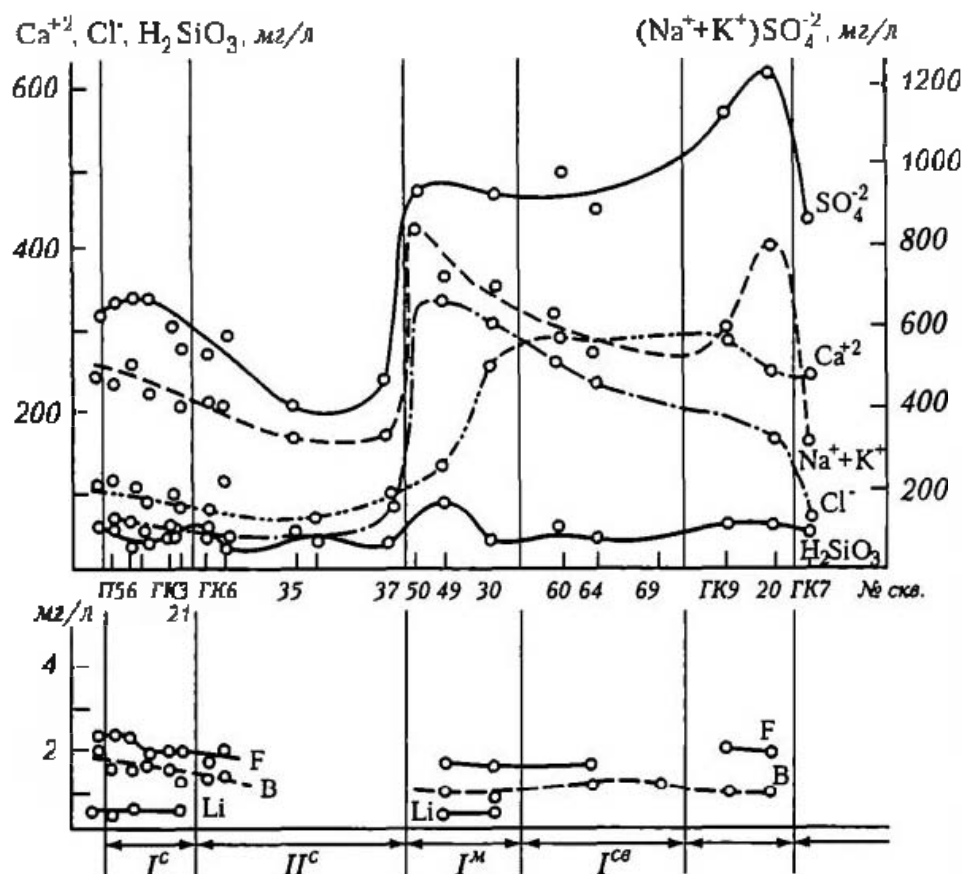


Рис. 2.12. Гидрохимический разрез вдоль осевой линии Паратунского гидротермального месторождения [Трухин, Петрова, 1976]

Распределение концентраций компонентов гидротермальных растворов в зоне восходящей фильтрации Среднепаратунского (I^c), Нижнепаратунского (I^m) и Северного (I^{ca}) гидротермальных потоков

непаратунского участка месторождения и только локально проявлен в измененной толще Нижнепаратунского участка. Зона вскрыта скважинами на самых различных интервалах глубин: 120–501 м (скв. 15), 130–480 м (скв. 17), 125–498 м (скв. 21), 90–530 м (скв. 11), 115–1340 м (скв. ГК-1). Фрагменты разреза месторождения в указанных интервалах глубин представлены гидротермально измененными

в незначительном количестве развиты пирит и лейкоксен.

Трещинное пространство заполняется гейландитом, ломонтитом, шабазитом, хлоритом, кальцитом, монтмориллонитом, опалом в ассоциациях: Оп, Лом; Шб; Ка; Гл + Хл; Ка + Ша; Лом + Гм.

Альбитовая зона отмечена на глубинах 560–640 м (скв. 39). Здесь вскрыты гидротермально измененные кристалловитрокластические и литовитрокластические туфы андезитов и базальтов. Тип гидротермального преобразования минеральных компонентов исходных пород следующий: Пл (№ 85–89) → Аб (№ 1–4) + Ка; Ав → Оп.

Степень замещения кристаллов и обломков кристаллов плагиоклаза колеблется в пределах 5–100%. Плагиоклаз пирокластических пород альбитизирован полностью, авгит совершенно не изменен. Основная (микролитовая) часть обломков андезитов преобразована частично: Хл + Оп + Кв. Образование кварца – следствие раскристаллизации опала. Аналогичен характер гидротермальной переработки пеплового материала. В составе вторичных продуктов в незначительном количестве отмечаются пирит и лейкоксен.

Поровое пространство в породах выполнено хлоритом, ломонтитом, шабазитом.

Эпидот-альбитовая зона. Тип гидротермального изменения пород, отвечающий данной зоне, является основным в пределах Сред-

оливиновыми и гиперстеновыми базальтами литокластическими, кристаллолитокластическими, кристалловитрокластическими и пепловыми туфами андезитов и базальтов. Замещающие комплексы, образованные по минеральным компонентам пород, имеют следующий состав: Пл (№ 55–60 до 76–85) → Аб (№ 1–10) + Окл (№ 11–18) + Эп + Пр + Ан + Ка + Кл; Ол → Хл; Гп → Хл; Ав → Оп + Хл.

Оливин и гиперстен обычно замещены полностью с образованием псевдоморфоз. Степень замещения плагиоклаза крайне неоднородна. Ведущими минералами, как следует из формул замещения, являются альбит и эпидот. Обращает на себя внимание непостоянство состава новообразованных альбита и олигоклаза, проявляющееся даже в объеме единичного замещенного кристалла плагиоклаза. Основная (интерсертальная, микроделеритовая, микролитовая) масса базальтов замещается комплексом Хл + Эп + Пр. Степень замещения варьирует в широких пределах – от частичного до полного преобразования. Аналогичен характер изменения пепловой массы и основной массы обломков эффузивных пород. В составе продуктов изменения в незначительных количествах присутствуют пирит и лейкоксен.

Поровое пространство выполнено эпидотом, ломонтитом, десмином, хлоритом. Трещинная минерализация измененных пород описываемой

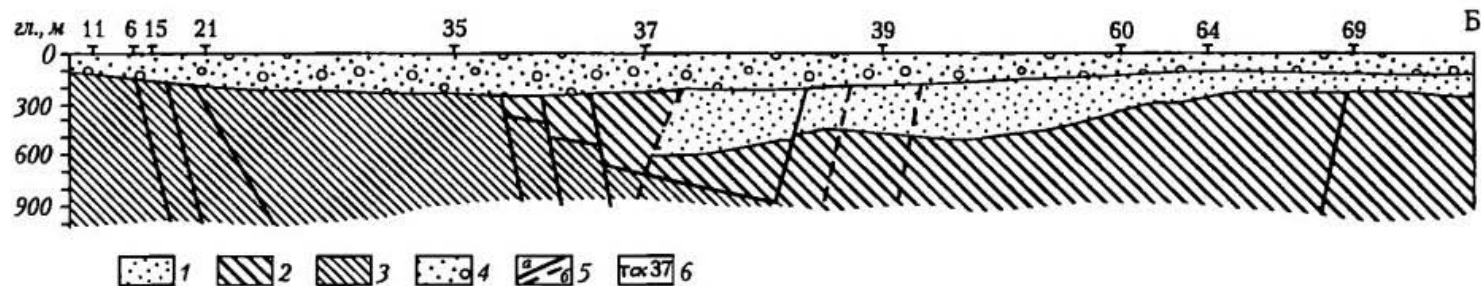


Рис. 2.13. Схема метасоматической зональности Паратунского месторождения [Трухин, Петрова, 1976]
1–3 – зоны: 1 – альбит-цеолитовая, 2 – альбит-эпидот-цеолитовая, 3 – эпидот-альбитовая; 4 – четвертичные аллювиально-ледниковые отложения; 5 – тектонические нарушения (а – установленные, б – предполагаемые); 6 – номер скважины

зоны в пределах Среднепаратунского и Нижнепаратунского участков месторождения различна. Среднепаратунский участок (скв. ГК-1, 15, 17, 21): эпидот, ломонтит, десмин, кальцит, кварц, хлорит; ассоциации: Эп + Лом + Кв + Ка; Эп + Лом + Кв; Эп + Лом; Лом + Дм; Дм + Ка; Дм + Эп; Эп; Лом; Кв; Дм. Нижнепаратунский участок: эпидот, ломонтит, гейландит, десмин, кварц, хлорит, халцедон, опал, глинистый минерал, пирит. Эти минералы присутствуют в следующих ассоциациях: Гл + Ха + Пт; Лом + Ка, Эп + Ка; Лом + Гм; Дм + Ка; Кв + Ха; Лом; Хл; Оп.

Как видно из рис. 2.13, метасоматические зоны распределены в пределах разреза Среднепаратунского участка субвертикально и как бы подчеркивают только основную систему тектонических нарушений в центральной части разреза. Однако как раз эта система нарушений в настоящее время выводит на единый гипсометрический уровень разновозрастные (верхний олигоцен – нижний миоцен) нижнепаратунскую и верхнепаратунскую вмещающие толщи. Метасоматические зоны, образовавшиеся в наиболее близповерхностных условиях (альбит-цеолитовая, альбитовая, альбит-эпидот-цеолитовая), отмечены исключительно в пределах верхнепаратунской эффузивно-пирокластической толщи. Тип гидротермального преобразования пород нижнепаратунской толщи отвечает эпидот-альбитовой зоне. Таким образом, по-видимому, в настоящее время можно судить только об общей направленности характера первичной метасоматической зональности. Первоначальное залегание толщ измененных пород нарушено поздними тектоническими процессами, создавшими новые проводящие пути для уже остывающих термальных растворов. Свидетельством этого является резко отличающийся характер гидротермального преобразования комплексов рыхлых четвертичных отложений, перекрывающе-

го породы неогенового фундамента. Гидротермальные продукты здесь представлены ограниченным набором минералов: опалом, кварцем, монмориллонитом, иногда цеолитами (десмином). Совокупность указанных минералов играет роль цементирующего материала в четвертичных отложениях. Эти же новообразования частично замещают основные вторичные минералы в верхне- и нижнепаратунских метасоматитах, обуславливая тем самым непрерывность процесса вторичного минералообразования в остывающей гидротермальной системе.

Степень гидротермальной переработки исходных пород. Общим для рассматриваемых месторождений является то, что полного минерального преобразования исходных пород в ходе гидротермального процесса в большинстве случаев не происходит. Степень переработки характеризуется крайне выраженной неоднородностью, как в объеме крупных блоков, так и в элементарных объемах пород.

В качестве примера для Больше-Банного месторождения рассмотрим адуляровую метасоматическую зону. Степень минерального преобразования пород в пределах зоны в целом колеблется в диапазоне 10–80%. Неоднородность замещения первичного минерального состава в элементарном объеме породы может быть показана с учетом степени замещений и соотношений вторичных минеральных продуктов, образующихся по первичным минералам пород. Так, степень гидротермального изменения андезита в адуляровой зоне характеризуется следующими формами замещения первичных минералов и основной массы пород: Пл (10–60%) → Ад (0–60%) + Ка (0–20%) + Эп (0–2%) + Гс (0–2%); Ав (30–100%) → Хл (30–100%) + Сф (0–0,5%); Ро (100%) → Хл (100%) + Сф (0,5%); Ом (10–80%) → Кв + Хл + Пт + Сф (10–70%).

Аналогична степень неоднородности гидротермального изменения пород и слагающих их минеральных компонентов и в других метасоматических зонах Больше-Банного месторождения. Исключение составляет лишь кварц-гидрослюдистая зона, где метасоматическое преобразование исходных пород во многих случаях доходит до конца.

В качестве примера для Паратунского месторождения рассматривается альбит-эпидотовая метасоматическая зона. Здесь, а также и в других зонах степень неоднородности гидротермальной переработки пород еще более контрастна и колеблется от 2–100% до совершенно неизмененных пород. Степень замещения слагающих породы минеральных компонентов для измененных базальтов отражается следующими формами замещения: Пл (0–100%) → Аб + Олк (0–90%) + Эп (0–100%) + Пр (0–40%); Ол (100%) → Хл (100%); Гп (100%) → Хл (100%); Ав (0%) → Оп; Ом (0–100%) → Хл + Эп + Пр + Ка (0–100%).

Полное преобразование обычно лишь в эпидозитовых жилах.

Степень замещения исходных пород, слагающих Больше-Банное и Паратунское месторождения, не связана с их расположением (глубина, положение точки отбора проб в горизонтальной плоскости), но находится в зависимости от степени тектонической деформации пород.

Особое положение в ряду метасоматических зон занимают кварц-гидрослюдистая зона Больше-Банного месторождения и эпидозитовые жилы Паратунского месторождения мощностью 25–30 м. Кварц-гидрослюдистая зона и жилы эпидозитов характеризуются приуроченностью к зонам тектонических нарушений, максимальной степенью гидротермальной переработки пород и минимальным числом новообразованных фаз (n_f). Последнее очевидно из следующих сопоставлений. Метасоматические зоны Больше-Банного месторождения:

альбит-цеолитовая (Аб + Лом + Ка + Эп + Хл + Пт + Сф + Ап) $n_f = 8$;

адуляровая (Ад + Ка + Эп + Гс + Хл + Гб + Пт + Сф + Ап) $n_f = 9$;

альбитовая (Аб + Ка + Хл + Гб + Пт + Сф + Ал) $n_f = 7$;

адуляр-альбитовая (Аб + Ад + Ка + Эп + Хл + Гс + Пт + Сф + Ал) $n_f = 9$;

альбит-гидрослюдистая (аб + Ка + Эп + Хл + Гм + Гб + Пт + Сф + Ал) $n_f = 9$;

кварц-гидрослюдистая (Кв + Гс + Эп + Пт) $n_f = 4$.

Метасоматические зоны Паратунского месторождения:

альбитовая (Аб + Ка + Кв + Хл + Оп + Пт + Лк) $n_f = 7$;

альбит-цеолитовая (Аб + Окл + Лом + Хл + Гм + Ап + Лк) $n_f = 7$;

альбит-эпидот-цеолитовая (Аб + Лом + Ка + Эп + Хл + Пт + Лк) $n_f = 7$;

эпидот-альбитовая (Аб + Окл + Ка + Эп + Пр + Хл + Пт + Лк) $n_f = 8$;

эпидозитовые жилы (Эп + Хл + Пт + Лк) $n_f = 4$.

Зоны дробления (деформация в условиях растяжения) характеризуются максимальными значениями коэффициентов фильтрации, т.е. являются зонами минимальных значений гидравлических сопротивлений, зонами наиболее активной фильтрации гидротермальных растворов. Поэтому можно сделать заключение, что максимальная степень гидротермальной переработки пород с образованием минимального числа фаз ($n_f = 4$) приурочена к зонам наиболее активной циркуляции гидротермальных растворов.

Селективность процессов замещения и минералоотложения. Вся совокупность минералов, образовавшихся в процессе гидротермального метасоматоза, по условиям нахождения может быть подразделена на три группы.

К первой группе относятся гидротермальные минералы, образовавшиеся исключительно при замещении минеральных компонентов исходных пород: альбит, адуляр, гидробитит, сфен (Больше-Банное месторождение) и альбит, олигоклаз, адуляр, анальдим (Паратунское месторождение). Вторая группа представлена минералами, образовавшимися как при замещении первичных минералов пород, так и заполняющими полости трещин, пор и капери выщелачивания. К этой группе относятся ломонтит, эпидот, хлорит, гидрослюда, кальцит, апатит, кварц, монтмориллонит (Больше-Банное месторождение) и ломонтит, гейландит, эпидот, пренит, хлорит, монтмориллонит, кальцит, кварц (Паратунское месторождение). Наконец, к третьей группе отнесены гидротермальные минералы, образовавшиеся исключительно в условиях свободного роста, кристаллизовавшиеся из растворов и выполняющие поровое и трещинное пространство: томсонит, цоизит, флюорит, халькопирит, самородные медь, свинец (Больше-Банное месторождение) и десмин, шабазит, сколецит, вайракист, эпидесмин, халцедон, опал, халькопирит, галенит (Паратунское месторождение).

К собственно метасоматическим относятся минералы первой и второй групп (хотя определенное количество минерального вещества второй группы кристаллизовалось непосредственно из растворов). Следует также отметить резко выраженную селективность процессов замещения первичных минеральных компонентов пород при

Комплексы новообразованных минералов, развивающихся по первичным компонентам исходных пород

Место- рождение	Метасоматические зоны	Составы замещающих комплексов, образующихся по первичным минералам						
		Пл	Ол	Гп	Ав	Ро	Би	
Больше- Банное	Альбит-цеолитовая	Аб + Лом + Ка + Эп + Ап	Хл	-	Хл + Ка + Сф + Ап	Хл + Ка + Сф + Ап	-	
	Альбитовая	Аб + Ка + Хл + Ап	-	-	Хл + Сф + Ап	Хл + Сф + Ап	Гб+Хл + Сф+Ап	
	Адуляровая	Ад + Ка + Гс + Эп + Ап	Хл	-	Хл + Ап	Хл + Ка + Сф	Гб+Хл+Ка+Сф+Ап	
	Адуляр-альбитовая	Ад + Аб + Ка + Гс + Эп + Ап	-	-	Хл + Ка	Хл + Сф	-	
	Альбит-гидрослюдистая	Аб + Ка + Гс + Эп + Ан	Хл	-	Хл + Ка + Гс + Сф	Хл + Гс + Ка + Сф	Хл + Гб + Ап	
	Кварц-гидрослюдистая	Кв + Гс + Ка + Эп	Кв + Гс + Ка + Эп	-	Кв + Гс + Ка + Эп	-	-	
Паратун- ское	Цеолиитовая	Лом	Хл	-	Незамещен	-	-	
	Альбитовая	Аб + Ка	- " -	-	- " -	-	-	
	Альбит-цеолитовая	Аб + Окл + Лом	- " -	-	- " -	-	-	
	Эпидот-цеолитовая	Лом + Эп + Ка + Хл	- " -	-	- " -	-	-	
	Эпидот-альбитовая	Аб + Окл + Эп + Пр + Ка + Хл	- " -	Хл	- " -	-	-	
	Адуляр-эпидот-альбитовая	Ад + Аб + Эп + Ка	- " -	-	Хл	-	-	

Примечание. Прочерк - нет данных

метасоматозе (т.е. образование собственно метасоматических минералов). Типичными минералами, образующимися при замещении плагиоклазов, являются альбит, адуляр, ломонтит, анальцит, эпидот, гидромусковит. Эти минералы не отмечены в составе продуктов замещения темноцветных минералов, для которых типичным является хлорит. Последний иногда развивается и по плагиоклазам, но крайне ограниченно. Промежуточное положение занимает кальцит, образующийся при замещении как плагиоклазов, так и темноцветных (авгита, роговой обманки). В ряду замещенных первичных минералов максимальное число сосуществующих новообразованных минеральных фаз (n_{max}) наблюдается по плагиоклазам: $n_{\text{max}} = 5$ (Больше-Банное месторождение), $n_{\text{max}} = 6$ (Паратунское месторождение). Число сосуществующих новообразованных минеральных фаз, образованных при замещении темноцветных минералов, не превышает $n_{\text{max}} = 2$. При этом составы замещающих вторичных комплексов, образованных по темноцветным минералам, однообразны и практически не зависят от принадлежности исследуемого образца к той или иной метасоматической зоне (табл. 2.2). Качественный состав продуктов замещения плагиоклазов резко различается в различных метасоматических зонах. Очевидно, это свидетельствует о том, что плагиоклазы более чувствительны к изменениям физико-химической обстановки в процессе гидротермального метасоматоза.

Гидротермальные вторичные минералы

Действие на породы перегретых хлоридных, хлоридно-сульфатных, отчасти сульфатных растворов с характерной для них натровой, калиевой или кальциевой катионной специализацией, приводит обычно (в зависимости от температуры растворов) к формированию по материнскому субстрату зон смектитизации, цеолитизации, альбитизации, эпидотизации. Эти зоны, как правило, разбиты в центральных и глубинных частях термоявлений. В периферических и близповерхностных зонах, где наблюдается фильтрация более кислых сульфатно-гидрокарбонатных и гидрокарбонатных относительно низкотемпературных растворов, развита смектит-каолининовая, каолининовая, галлазитовая вторичная минерализация. В очагах разгрузки перегретых термальных растворов, потерявших в результате резкого перепада давления значительное количество углекислоты и изменивших в связи с этим состав и кис-

лотность, развиты поля опалитов, каолининовых и алуниновых глин. Часто в этих зонах наблюдается обогащение рудной (Fe, As, Sb, Hg и др.) минерализацией. Существует представление, что за формирование смектитовых минералов ответственны хлоридно-натровые растворы, каолининовых – кислые сульфатные воды, смешанослойные минералы каолинит-монтмориллонитового состава образуются под действием конденсатов хлоридно-натровых растворов, разбавленных пресными водами [Тимофеев и др., 1979].

Исходный состав пород имеет меньшее значение. В близких температурных условиях изменение и кислых, и основных пород имеет одинаковую направленность, отмечаются лишь количественные вариации в наборе вторичных минералов. Например, под воздействием хлоридно-натровых вод и при прочих близких условиях, в замещающем комплексе вторичных минералов, развивающемся по кислым породам, будут присутствовать в значительном количестве калиевые полевые шпаты и кварц, а по основным – смектиты, хлорит, эпидот, но главные процессы – альбитизация, цеолитизация, смектитизация и т.п. – останутся неизменными. Пожалуй, только присутствие в материнских породах большого количества реакционноспособного вулканического стекла может значительно сказаться на составе новообразованных вторичных фаз.

Чем выше кислотность (или щелочность, что очень редко) термальных растворов, тем более глубокие преобразования испытывают вмещающие их породы. Процессы опалитизации, каолинитизации, алунитизации обычно полностью уничтожают материнскую породу. Непосредственно на термальных полях в “свежих” обнажениях еще бывает видна ее первичная структура, но при отборе образцов и исследовании их оказывается, что и разного состава вкрапленники, и основная масса породы бесследно исчезли и полностью превращены либо в опал, либо в каолинит, либо в алунит.

Нейтральные, слабокислые или слабощелочные растворы (часто по составу это перегретые хлоридно- и/или сульфатно-натровые, кальциевые, калиевые воды) действуют на компоненты исходной породы избирательно (см. табл. 2.2). Эта избирательность является важным условием и особенностью гидротермального генезиса вторичных минералов, и ниже она будет рассмотрена более подробно.

Первичные и вторичные минералы: особенности взаимоотношений. Распределение вторичных минералов в толще измененных пород неравномерно. Это хорошо видно на диаграмме рис. 2.14.

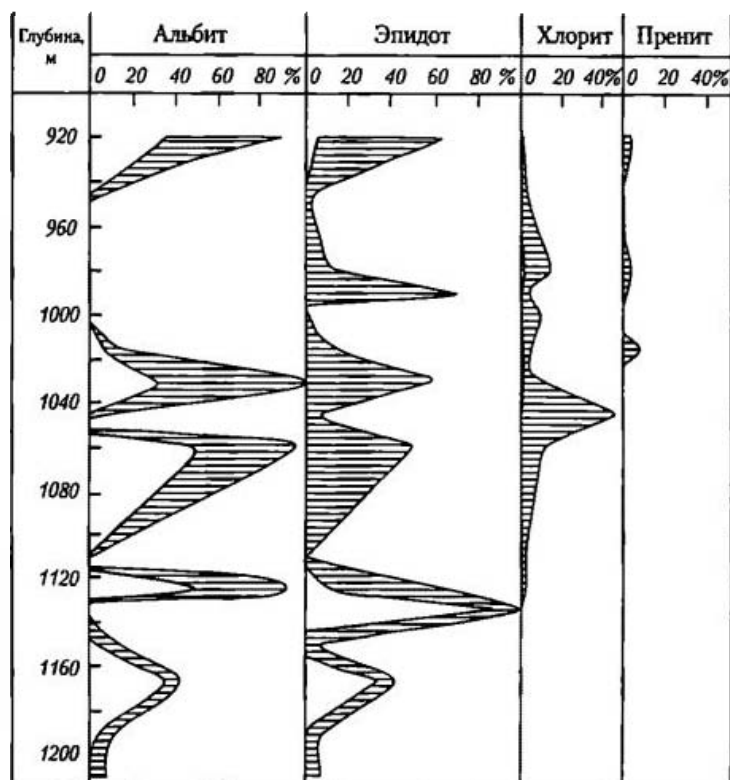


Рис. 2.14. Количественное распределение вторичных минералов в объеме гидротермально измененных пород

Чаще всего такая неравномерность связана с вариациями в фильтрационных свойствах толщи вмещающих пород, меньшее значение имеет состав первичных пород.

Вблизи проницаемых зон степень переработки исходной породы может приближаться к 100%. Сохраняются только реликты очертаний первичных компонентов (рис. 2.15). Вторичные минералы, образующие псевдоморфозы и заполняющие свободные пространства, переплетаются в сложные узоры и полностью изменяют свойства и состав первичной породы. Такие изменения происходят независимо от глубины. Значение имеет лишь комплекс вторичных минералов, предпочтительных для той или иной метасоматической зоны.

В цеолитовых и смектит-хлоритовых зонах вследствие большой проницаемости структур цеолитов и слоистых силикатов разуплотнение пород бывает более интенсивным, чем, например, в зонах с широким распространением эпидота и альбита (см. рис. 2.15).

В зонах с меньшей проницаемостью обмен компонентами между раствором и породой происходит не столь интенсивно, и преобразование первичного субстрата может быть лишь частичным.

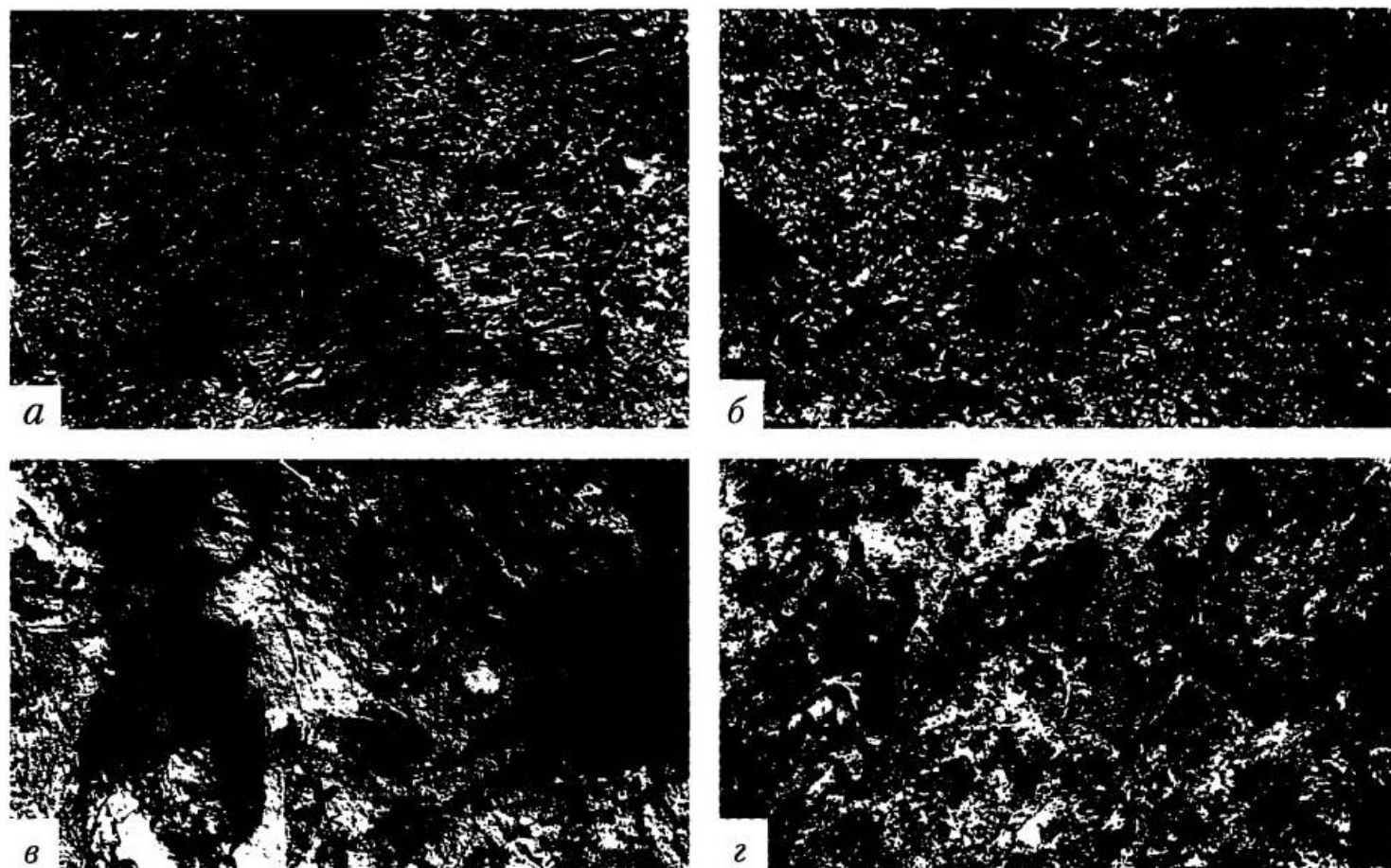


Рис. 2.15. Вторичные минералы, образующие псевдоморфозы и заполняющие свободные пространства, переплетаются в сложные узоры и полностью изменяют свойства и состав первичной породы
а – развитие хлорита и эпидота по основной массе породы (левая часть снимка), справа – зерно плагиоклаза, замещенное ломонтином, ник. X, ув. 200; *б* – замещение кристалла ломонтиита агрегатом хлорита и эпидота, без анализатора, ув. 400; *в* – замещение основной массы базальта эпидотом, хлоритом, анальцимом, рудными минералами, без анализатора, ув. 90; *г* – замещение зерна плагиоклаза (в центре) и основной массы базальта хлоритом и эпидотом, свободные пространства заполнены хлоритом, ник. X, ув. 90

В этом случае приобретает значение первоначальное строение и состав исходного материала.

При медленном преобразовании степень устойчивости первичных минералов к воздействию растворов с одним и тем же составом различна. По нарастанию степени реакционной способности можно выделить следующую последовательность: кварц – моноклинный пироксен – полевые шпаты – оливин – ромбический пироксен – вулканическое стекло. По каждому из этих компонентов развивается свой комплекс вторичных минералов, причем количество их, как это было показано выше (см. табл. 2.2), может быть разным.

Наиболее сложно определить закономерности замещения *вулканического стекла*. В процессе гидротермального изменения при относительно высокой температуре раствора стекло разрушается полностью, переходных стадий, как правило, не наблюдается.

Первичные формы выделения стекла столь разнообразны, что также не могут быть критерием его определения в измененной породе. Комплекс вторичных образований, замещающий основное стекло, может состоять из аморфных и рентгено-аморфных смектито- и хлоритоподобных выделений, которые некоторые исследователи называют хлорофеитом [Симанович, Кудрявцев, 1982 и др.]. Эти образования прямыми переходами связаны с раскристаллизованными смектитами и хлоритами. Суммарно создаются ассоциации полностью сходные с таковыми, развитыми в свободных пространствах породы и зарождающимися в последних в результате свободного роста из растворов (см. рис. 2.15). Надежных критериев для разделения таких ассоциаций без возможности проследить их от начальной стадии возникновения до настоящего времени не существует. То же самое относится и к замещенному цеолитами стеклу кислого состава.

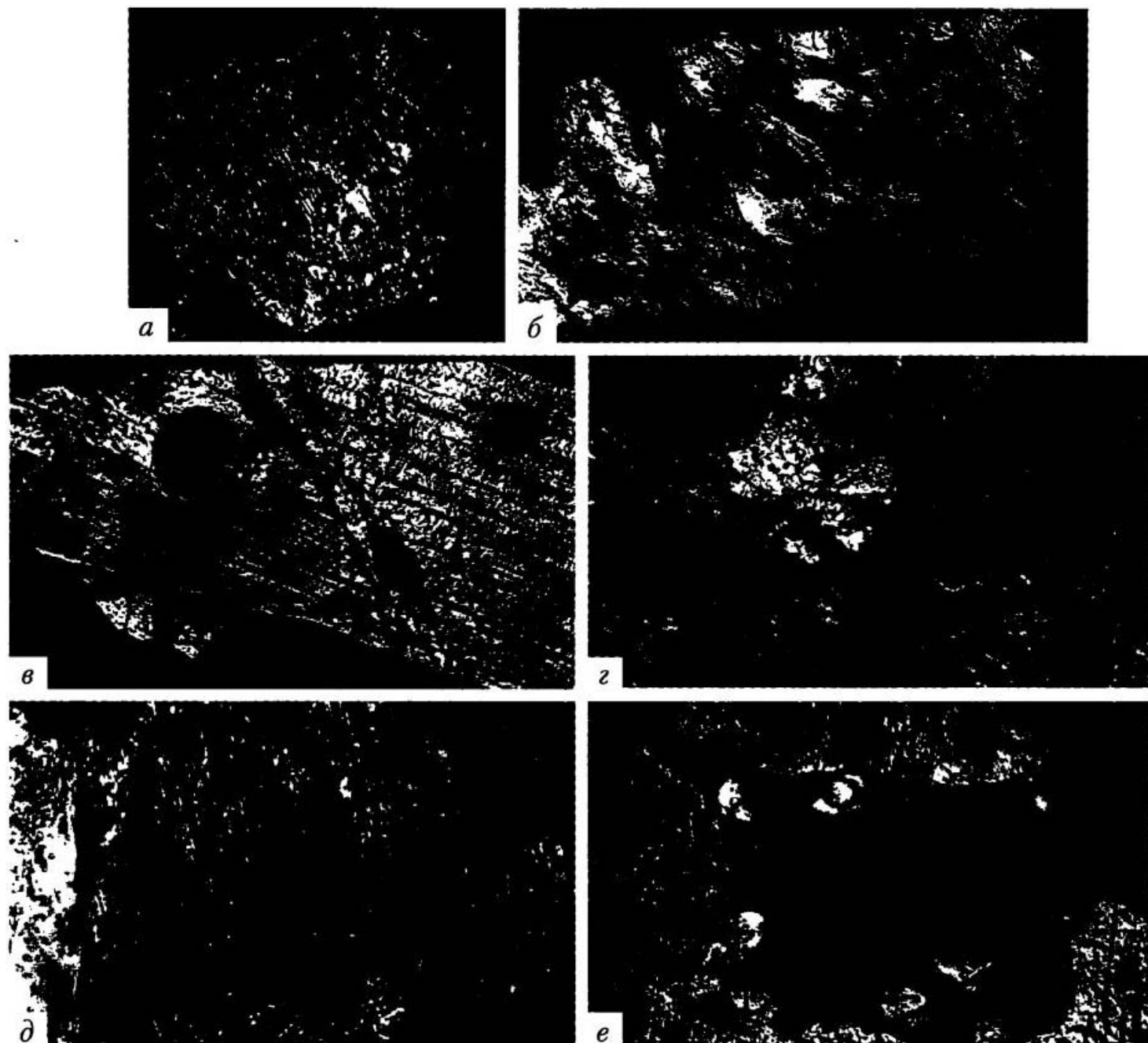


Рис. 2.16. Вторичные минералы могут частично и полностью замещать исходные оливин и пироксен
а – полная псевдоморфоза кальцита по оливину, в краевых частях оторочка из зерен эпидота, ник. X, ув. 200; *б* – полная псевдоморфоза кальцита, хлорита и эпидота по оливину, ник. X, ув. 200; *в* – образование трещин и пустот выщелачивания в кристалле первичного авгита и частичное заполнение их агрегатным эпидотом, ник. X, ув. 200; *г* – полная псевдоморфоза хлорита, эпидота, кальцита и рудного минерала по пироксену, без анализатора, ув. 400; *д* – заполнение пустоты выщелачивания в кристалле пироксена агрегатом хлорита, эпидота и ломонтита, без анализатора, ув. 400; *е* – зональное заполнение пустоты выщелачивания в пироксене хлоритом (центральная часть) и агрегатом ломонтита и эпидота (на границе с кристаллом), ник. X, ув. 200

Сохранившихся участков неизмененного ромбического пироксена (*гиперстена*) в преобразованных породах также не встречено. Этот относительно редкий минерал полностью замещен хлоритом, узнается по форме хлоритовой псевдоморфозы и по тому месту в породе, которое эта псевдоморфоза занимает, при этом структура и минеральный состав

измененной породы сравниваются с аналогичной породой, содержащей гиперстен и не затронутой вторичными преобразованиями.

Форма первичных кристаллов *оливина* бывает сохранена, однако, участков неизмененного первичного состава, так же не наблюдается. Полные псевдоморфозы по оливину выполнены хлоритом,

**Состав комплексов вторичных минералов, развивающихся по плагиоклазу
(Паратунское месторождение, скв. 15)**

Глубина, м	Состав исходного плагиоклаза и его показатели преломления	Состав замещающих плагиоклазов и их показатели преломления			Прочие замещающие минералы
		плагиоклаз №	Ng	Np	
195	Не сохранился	Альбит № 2–3 Олигоклаз № 25	1,537 1,549	1,527 1,542	Адуляр
210	Не сохранился	Олигоклаз № 17–18	1,546	1,536	Адуляр, ломонит, эпидот
264	Не сохранился	Альбит № 2–3 Олигоклаз № 11–12	1,537 1,532	1,527 1,522	Анальцим, кальцит, эпидот
289	Лабрадор №52 Ng = 1,562, Np = 1,552	Олигоклаз № 15–16 Андезин № 35	1,545 1,556	1,535 1,545	–
315	Не сохранился	Альбит № 2–3 Олигоклаз № 25	1,537 1,550	1,527 1,542	–
410	Лабрадор №52 Ng = 1,562, Np = 1,552	Альбит № 2–3 Альбит № 8–9 Олигоклаз № 18–19 Олигоклаз № 25	1,537 1,540 1,546 1,550	1,527 1,530 1,536 1,542	Кальцит, хлорит, монтмориллонит
428	Не сохранился	Альбит № 4–5	1,536–1,538	1,527	–
485	Битовнит № 73–75 Ng = 1,574, Np = 1,563	Олигоклаз № 14–15	1,543–1,544	1,534	–

Примечание. Прочерк – минералы не обнаружены

кальцитом, ассоциациями: кальцит + эпидот, хлорит + эпидот + кальцит ± гидроксиды Fe (рис. 2.16).

Плагиоклазы являются наиболее информативными минералами. Они не только присутствуют во всех типах пород, но и благодаря относительной устойчивости к разрушению дают возможность проследить все стадии образования вторичной минеральной ассоциации. По составу наблюдаемые нами первичные плагиоклазы отнесли к лабрадору и битовниту. В замещающем плагиоклаз комплексе главное место занимают альбит, олигоклаз и ломонит, но присутствуют также адуляр, эпидот, широкий спектр слоистых силикатов и другие минералы (табл. 2.3).

Характер псевдоморфов вторичных минералов по исходному плагиоклазу показан на серии фотографий рис. 2.17. Видно, что на начальных стадиях изменения могут разрушаться только краевые части исходного зерна (см. рис. 2.17а). При более интенсивном изменении по плагиоклазу формируются полные или частичные псевдоморфозы новообразованных минералов. В случае полных псевдоморфоз форма выделений новообразованных минералов, чаще альбита, полностью повторяет форму исходного зерна. При частичном замещении наблюдаются тонкие лентообразные каймы по краям замещаемого кристалла, неретеплообразные и пламенидные выделения вдоль трещин

спайности и двойниковых швов, бесформенные образования, подчиненные по своей конфигурации распределению дефектных зон в кристалле замещаемого плагиоклаза (см. рис. 2.17).

Интересно отметить, что при частичном замещении исходного кристалла плагиоклаза различные его участки могут замещаться не только альбитом, но и олигоклазом различного состава. Так, например, в скв. 15 (Паратунское месторождение) на глубине 410 м наблюдается замещение исходного лабрадора № 52 альбитом № 2–3 и № 8–9, олигоклазом № 18–19 и № 28. В скважине ГК-1 на глубине 1075 м по исходному лабрадору № 60–63 отмечены альбит № 10, олигоклаз № 20–25. Можно привести много подобных примеров замещения исходного плагиоклаза. Частично об этом можно судить по данным табл. 2.3. При замещении одного и того же кристалла исходного плагиоклаза участки, выполненные альбитом и олигоклазом различных номеров, изолированы друг от друга. Смена состава плагиоклаза иногда происходит скачком, иногда постепенно (см. рис. 2.17). Приведенные данные позволяют предположить, что в результате взаимодействия с термальными растворами отдельные включения исходного плагиоклаза деаортитизируются, т.е. из них выносятся какое-то количество Са, и состав первоначального материала постепенно раскисляется.

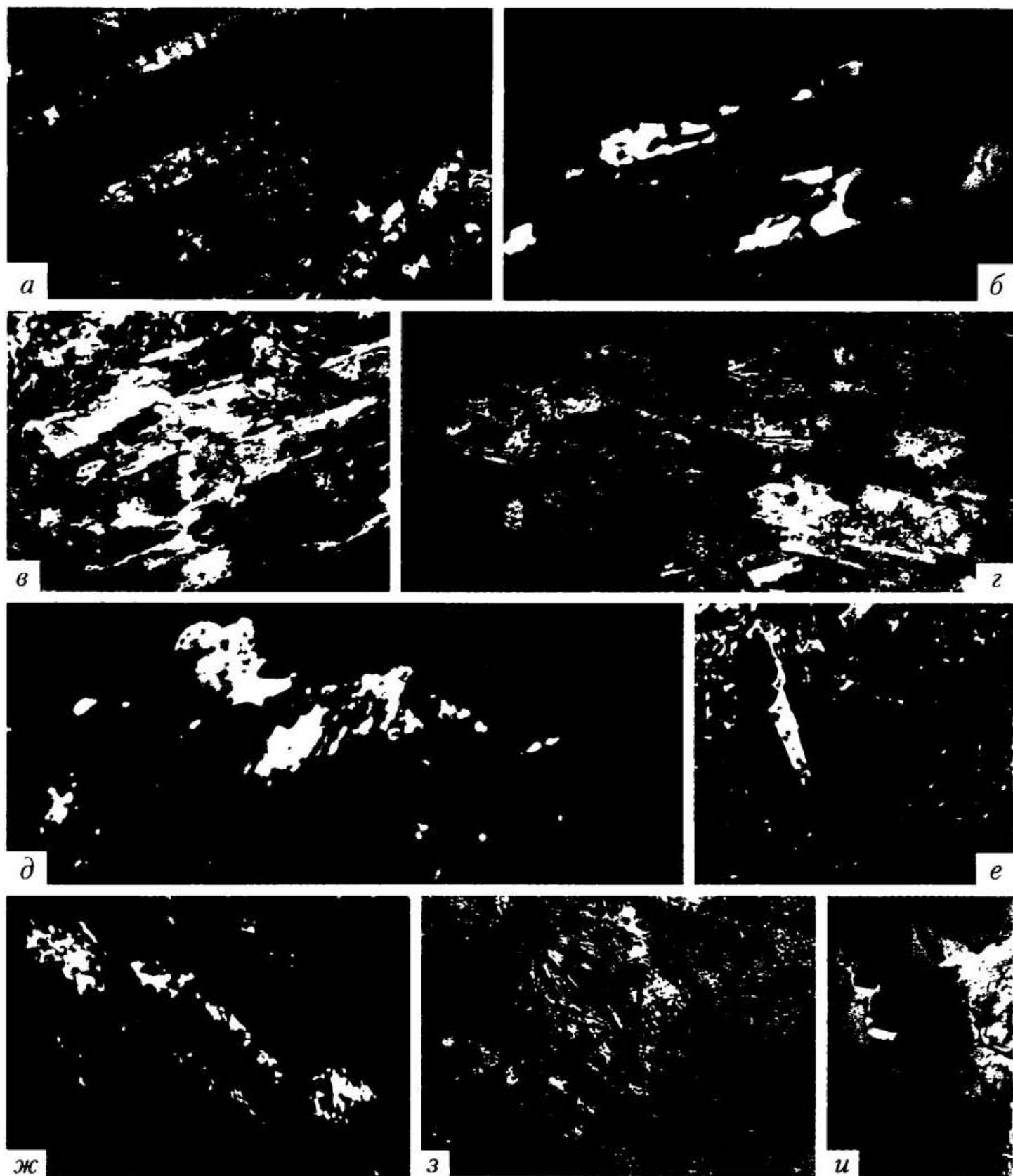
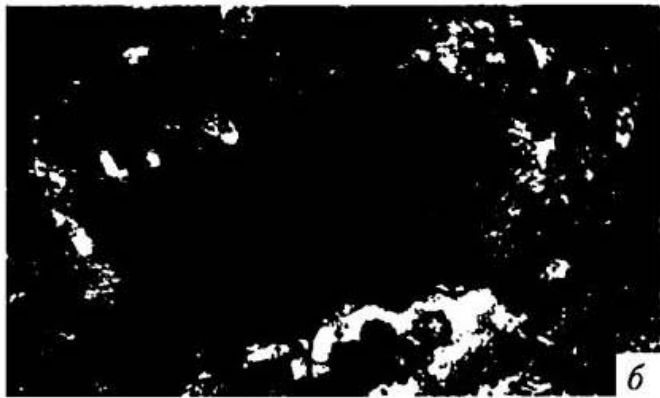


Рис. 2.17. Характер псевдоморфоз вторичных минералов по плагиоклазу

а – начальная стадия замещения плагиоклаза эпидотом и хлоритом, ник. X, ув. 200; *б* – замещение плагиоклаза ломонитом и эпидотом, ник. X, ув. 200; *в* – замещение кристалла исходного плагиоклаза альбитом, хлоритом и эпидотом, альбит образует ленточные выделения вдоль направлений двойникования и каймы в краевых частях кристаллов, ник. X, ув. 90; *г* – псевдоморфозы эпидота и кальцита по включениям и микролитам плагиоклаза, ник. X, ув. 90; *д, е* – замещение плагиоклаза ломонитом, образующим пламе- и стреловидные псевдоморфозы: *д* – ник. X, ув. 400, *е* – без анализатора, ув. 200; *ж* – пламенидная псевдоморфоза альбита по основному плагиоклазу, ник. X, ув. 400; *з* – замещение исходного плагиоклаза эпидотом, ломонитом, анальцимом, смектитом, без анализатора, ув. 200; *и* – локализация лейст смектита по плоскостям спайности плагиоклаза, угольная реплика, ув. 13300



← Рис. 2.18. Комплексы вторичных минералов, заполняющих свободные пространства в гидротермально измененной породе

a – эпидот, заполняющий трещинное пространство, в свою очередь замещен тонкоагрегатными хлоритом и гидроксидами Fe, видны мелкие каверны, заполненные хлоритом, без анализатора, уя 90; *b* – зональное заполнение каверны (от края к центру) эпидотом, кварцем, кальцитом, хлоритом, в зоне хлорита также присутствуют мелкие выделения эпидота, ник X, уя 200; *в* – зональное заполнение каверны: в краевых частях – эпидот, далее – хлорит, в центре – кварц, без анализатора, уя 200; *г* – взаимоотношения эпидота и ломонита при заполнении ими свободных пространств, ник X, уя 200; *д* – ассоциация хлорита (серое) и ломонита (светлое) в свободном пространстве, ник X, уя 400; *e* – строение мелких зональных выделений, заполняющих каверну: центральная часть – эпидот, далее – ломонит и тонкая оторочка хлорита, без анализатора, уя 400; *ж, з, и* – взаимоотношения новообразованных кварца и эпидота в свободных пространствах гидротермально измененной породы; *ж* – без анализатора, *з, и* – ник X, уя 400; *к* – поздняя трещина, заполненная ломонитом, раздвигает со сдвигом кристалл измененного ранее плагиоклаза и каверну, заполненную хлоритом, ник X, уя 200

О том, что такой процесс реален, свидетельствуют сглаженные границы между кристаллом-хозяином и новообразованием, а также постепенные переходы в составах новообразований. Присутствие в измененных породах широкого спектра составов новообразованных плагиоклазов (от альбита № 1 до олигоклаза № 25), по-видимому, может быть характерным признаком гидротермальных преобразований. Также, вероятно, не случайна образующаяся по первичному плагиоклазу ассоциация новообразованных альбита и ломонита. Выносимый при деаортитизации плагиоклаза Са может реализовываться при относительно легкой в данных условиях кристаллизации Са-цеолита (ломонита), деаортитизированные участки исходного зерна при этом обретают состав альбита-олигоклаза. Однако это не исключает возможности непосредственной кристаллизации альбита и ломонита из растворов. В таких случаях альбит и ломонит локализованы в ослабленных зонах (микротрещинах и кавернах, зонах двойниковых швов и т.п.) кристалла-хозяина, а также в трещинных пространствах самих измененных пород.

Формы выделений адуляра по плагиоклазу аналогичны таковым для альбита. Ассоциирующими с адуляром минералами являются: альбит, олигоклаз, эпидот, хлорит, ломонит, кальцит, гидрослюда, монтмориллонит. В этих ассоциациях участки плагиоклаза, выполненные адуляром, обычно изолированы от перечисленных гидротермальных минералов, но иногда удается наблюдать: а) выполнение адуляром краевых частей зерен, уже замещенных альбитом; б) развитие по адуляру зародышевых кристаллов эпидота, а также кальцита и смектита.

Самые маленькие глубинные отступки, на которых нами были обнаружены новообразованные альбит и адуляр, составляют, соответственно, 13 и 20 м (Больше-Банное месторождение).

Моноклинный пироксен (авгит) даже в сильно преобразованной породе остается относительно

свежим. Его кристаллы бывают разбиты трещинами и частично выщелоченными (см. рис. 2.16*в*). Генезис выщелоченных пустот не всегда ясен. Не исключено, что выщелочиванию подвержены включения (возможно стекла), которые захватывал авгит при кристаллизации. В зонах очень сильного изменения исходной породы авгит замещен новообразованной ассоциацией: кальцит + хлорит + эпидот + гидроксиды Fe (см. рис. 2.16*д*). Чаше вторичная минерализация развита только в пределах выщелоченных участков кристалла. Состав новообразований в этих случаях, как правило, однообразен – преобладает хлорит, меньше – эпидот и ломонит. Распределение этих минералов в выщелоченном пространстве обычно зонально (см. рис. 2.16*г, е*).

Первичный кварц является наиболее устойчивым компонентом изменяемой породы. Только в редких случаях наблюдается разбитие по нему опала.

Свободные пространства заполнены, в основном, тем же комплексом вторичных минералов, который развивается по самой породе. Этот комплекс формируется благодаря свободному росту из растворов на основе тех компонентов, которые попадают в растворы благодаря обменным реакциям между ними и породой. Новообразованные минералы, как правило, имеют четкие кристаллографические формы и зонально заполняют свободные пространства. В этой зональности минералы, расположенные на границе с породой, обычно обогащены теми компонентами, которые выщелочены из породы, в центральных частях трещин состав вторичных минералов ближе к составу раствора. Обычно в центральных частях свободных пространств расположены относительно редкие для конкретных месторождений вторичные минералы, которые почти не встречаются в качестве замещающих основные породообразующие компоненты. На рис. 2.18 представлены некоторые примеры заполнения свободных пространств

Эпидотовые жилы заполняют трещинные пространства в центральных частях зоны разгрузки термальных вод. Мощность жил может достигать десятков см. В ассоциации с эпидотом встречается хлорит, количество которого резко подчинено (см. рис. 2.18а). По периферии зон разгрузки количество эпидота и размер его кристаллов резко падают, а количество хлорита возрастает, но последовательность выделений остается той же: эпидот располагается на границе с породой, а хлорит — ближе к центру свободного пространства. В ассоциации с этими минералами ближе к поверхностным и периферическим зонам разгрузки терм начинают появляться кварц, кальцит, ломонтит (см. рис. 2.18б, в, д, е). Взаимоотношения между этими минералами дают основания для построения последовательности их выделения. При этом выделяются разные стадии и генерации вторичных минералов. Например, кристаллы эпидота, формирующиеся раньше кварца и погруженные в обтекающий кварцевый субстрат (см. рис. 2.18з, ж), и тонкокристаллический поздний эпидот, корродирующий кристаллы ранее образованного кварца (см. рис. 2.18и). Неоднозначно поведение ломонтита. Он может кристаллизоваться позже эпидота, но раньше хлорита (см. рис. 2.18е). Встречаются случаи, когда ломонтит образуется позже хлорита (см. рис. 2.18д). Бывает, что ломонтитом заполнены поздние трещины, пересекающие со сдвигом ранее цеолитизированные и альбитизированные кристаллы плагиоклаза и каверны, заполненные хлоритом (см. рис. 2.18к). Вторичные минералы и их ассоциации, кристаллизующиеся в разных частях термальных площадей и на разных этапах гидротермального процесса, отличаются по свойствам. Некоторые их особенности рассмотрим ниже.

Основные вторичные минералы: распространение и некоторые свойства. Химические составы и рассчитанные по ним кристаллохимические формулы наиболее часто встречаемых вторичных минералов, приведены в табл. 2.4. Анализировались минералы, заполняющие трещинные пространства в измененных породах. Как видно из анализов, составы гидротермальных минералов полностью укладываются в те пределы, которые характерны для конкретных минералов, однако вариации в содержании отдельных компонентов в каждом из минералов широки. В качестве примера можно привести содержание СаО в ломонтите: оно колеблется от 11,5 до 13,5 вес.%. Кроме того, гидротермальные минералы не стерильны от редких примесей (табл. 2.5).

Группа эпидота. Интервал глубин, на которых нами был встречен эпидот — 60–1311 м. Развива-

ясь по исходной породе, он образует частичные и полные псевдоморфозы по вкрапленникам (или обломкам) всех первичных минералов и по основной массе, присутствуя в ассоциациях, главным образом с альбитом, хлоритом, ломонтитом, кварцем и кальцитом (табл. 2.6, см. рис. 2.18). В трещинах наблюдаются как хорошо образованные кристаллы эпидота размером до 0,5–1 см, так и скрытокристаллические агрегаты. В отдельных случаях вторичный эпидот разлит настолько широко, что замещенная им исходная порода превращается в эпидозит.

Рентгенограммы, параметры элементарной ячейки и оптические свойства исследуемых нами эпидотов (гидротермального генезиса) не выходят за рамки свойств, приводимых для него в справочниках, однако колебания в показателях преломления для отдельных зерен широки (см. табл. 2.6). Показатели преломления минералов обычно очень чутко улавливают изменения в их составе. Для эпидота установлено, что величина показателя N_g находится в достаточно прямой зависимости от степени его железистости $[(Fe^{II}/Al^{IV} + Fe^{III}) 100\%]$ (рис. 2.19, А). Разную степень железистости показали и химические анализы (24 и 26,5% соответственно для образцов 52 и 67) (см. табл. 2.4, 2.6).

Данные таблицы 2.7 и рисунка 2.19Б показывают, что железистость эпидота находится в диапазоне 21–33,5% и при этом не зависит от глубины отбора образца. Эти данные подтверждают вывод А.Миясиро и Ю.Секи [Miyashiro, Seki, 1958] о том, что эпидот со степенью железистости от 20 до 35% характерен для низких ступеней метаморфизма. Так же как и эти авторы, мы ни в одном случае не наблюдали зональных кристаллов эпидота. Однако, в отличие от результатов В.Л. Русинова [1972], наши данные не подтверждают увеличения железистости эпидота от глубины 1000 м к дневной поверхности. По нашим данным, железистость эпидота гидротермального генезиса в этом интервале глубин непостоянна и не зависит от места отбора пробы.

Как уже отмечалось (см. рис. 2.18з–и), эпидот в трещинах может кристаллизоваться как раньше, так и позднее кварца, поэтому о температуре его образования можно судить по температуре образования ассоциирующего с эпидотом кварца. По данным А.Д.Коробова [Рычагов и др., 1993], эта температура, определенная методом гомогенизации газовой-жидких включений в кварце (и кальците), составляет 280–320°C, что позволяет предполагать, что верхняя температурная граница образования эпидота — 320°C и, может быть, несколько выше. Нижняя температура образования

эпидота оценивается по ассоциации эпидота с ломонтином. Мы полагаем, что она может быть около 220°C (зафиксированная при низких давлениях верхней граница поля стабильного существования ломонтиита). Однако, как показано А.Д. Коробовым, процесс гомогенизации газовой-жидких включений в кварце в ассоциации кварц-ломонтиит-кварц происходит в интервале 190–275°C, что дает основание предполагать и более высокую температуру возможного гидротермального образования ломонтиита в природных условиях. И.Б. Словцов предполагает, что в пределах Мутновского геотермального поля условия стабильного существования эпидота отвечают значениям температур 240–350°C.

В пустотах выщелачивания основной массы пород и зерен магнетита в пределах эпидот-альбитовой зоны встречен другой минерал из группы эпидота – цоизит. Он присутствует в виде прозрачных, плохо ограненных кристаллов зеленовато-желтого цвета, редок.

Нужно заметить, что в измененных породах отмечен еще один, сходный по составу с эпидотом минерал – пренит. Он встречается в незначительном количестве и развивается по плагиоклазу и основной массе породы в пределах эпидот-альбитовой зоны. Развиваясь по плагиоклазу, пренит обычно замещает 1–2% объема исходного кристалла, но в отдельных случаях – до 40%. В трещинах редок: бесцветные прозрачные таблитчатые кристаллы размером до 0,2–0,3 см. Присутствует в ассоциации с альбитом, эпидотом, кальцитом и хлоритом. Глубины, на которых встречен пренит, различны, например, на Паратунском месторождении он отмечен: в скв. 21 в интервале 180–284 м, в скв. 15 – на глубине 135–168 и 428–435 м, в скв. ГК-1 870–980 м.

Группа цеолитов. В гидротермально измененных породах цеолиты являются типичными вторичными минералами. Наибольшим распространением пользуется ломонтиит, но присутствуют десмин, гейландит, вайрацит, анальцит, шабазит, сколецит и некоторые другие цеолиты. На изученных нами месторождениях ломонтиит является сквозным минералом, глубины его распространения – от поверхности до более 1000 м, с наибольшим количеством в интервале 5–640 м. Остальные цеолиты распределены по разрезу неравномерно, чаще точечно, главным образом, в трещинах в верхней части разреза. Исключение составляет десмин: помимо широкого распространения его в верхних частях разреза, были находки минерала в интервале глубин от близповерхностных до 1320 м. Ломонтиит, десмин и анальцит мо-

гут образовывать как частичные и полные псевдоморфозы по первичным компонентам породы, так и заполнять свободные пространства, остальные цеолиты встречены только в трещинах и порах. Не останавливаясь в деталях на свойствах каждого цеолита, отметим, главным образом, на примере Паратунского месторождения, только те особенности, которые присущи цеолитам именно гидротермального генезиса.

Ломонтиит. Этот минерал наиболее широко распространен в тех случаях, когда породы, преимущественно основного и среднего состава, преобразуются под воздействием хлоридных или сульфатных растворов с Са или Са-На катионной спецификой. Как было показано выше, ломонтиит может образовывать полные и частичные псевдоморфозы по первичным компонентам породы, главным образом по плагиоклазу (рис. 2.20а; см. рис. 2.14–1.17), а также в виде кристаллов или тонкокристаллических агрегатов выполнять полости трещин, пор и каверн выщелачивания, достигая максимальных количеств в зонах повышенной трещиноватости (см. рис. 2.20б, в). В отдельных случаях ломонтиит замещает исходную породу практически полностью, образуя своеобразный “цеолитит”. Ломонтиит занимает различное положение в измененной породе: во-первых, образуется благодаря обменным реакциям между раствором и породой и создает псевдоморфозы по первичному субстрату и, во-вторых, заполняет трещинные и поровые пространства, кристаллизуясь непосредственно из растворов. Оптические свойства псевдоморфоз ломонтиита по первичному субстрату стандартны для данного минерала: Ng = 1,523, Nr = 1,510, Ng-Nr = 0,013, -2V – средний. Оптика ломонтиита, взятого непосредственно из керн, отвечает обезвоженной в-леонгардитовой разновидности минерала: Ng = 1,510–1,514, Nr = 1,500–1,505, Ng-Nr = 0,009–0,013, c:Ng = 30–32°. По нашим данным, эти константы стабильны для “трещинного” ломонтиита на всей площади его развития.

Наиболее характерными ассоциациями, в которых встречен ломонтиит, являются: Лом + Эп + Хл + Кв, Лом + Ка, Лом + Ша, Лом + Дм + Ка. В этих ассоциациях ломонтиит образуется или одновременно с перечисленными минералами или раньше некоторых из них. Сам же ломонтиит обычно замещен смектитами, гидроксидами железа, кальцитом, распределенными не только по плоскостям спайности минерала-хозяина, но и образующими по нему псевдоморфозы (см. рис. 2.20).

Таблица 2.4

Химический состав вторичных минералов, заполняющих трещины в гидротермально измененных породах

Компоненты	Эпидот		Хлорит	Ломонтит					Десмин	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	37,12	41,76	31,16	51,56	51,80	51,91	51,36	52,12	54,28	55,40
TiO ₂	0,84	0,92	1,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
Al ₂ O ₃	22,95	19,38	15,11	20,15	20,28	21,42	21,52	21,66	13,50	15,28
Fe ₂ O ₃	10,95	11,00	4,04	0,32	0,20	0,18	0,17	0,16		
FeO + Fe ₂ O ₃									0,20	0,05
FeO	0,40	0,00	18,14	0,00	0,00	0,07	0,08	0,06		
MnO	0,25	0,15	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
MgO	0,89	0,99	13,95	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,72
CaO	23,88	22,06	3,75	13,48	13,63	11,66	12,31	12,13	11,46	9,21
Na ₂ O	0,43	0,43	1,23	0,57	0,57	0,48	0,29	0,30	0,67	0,95
K ₂ O	0,16	0,14	0,16	0,12	0,06	0,31	0,31	0,28	0,06	0,05
H ₂ O ⁻	0,84	0,22	8,54	2,17	2,19	2,2	2,2	2,2	3,06	1,88
H ₂ O ⁺	2,13	3,04	1,58	11,18	11,17	12,66	11,7	11,5	12,83	16,44
P ₂ O ₅	0,30	0,17	0,47	0,00	0,03	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,04	0,10
SO ₃	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3,30	Не опр.
Сумма	100,74	100,26	99,57	99,55	99,93	100,89	99,95	100,40	99,44	100,22

Примечание. 1 – эпидот, обр. П-52, Паратунское месторождение, скв. ГК-1, глубина 1164 м.; 2 – эпидот, обр. П-67, Паратунское месторождение, скв. ГК-1, глубина 997 м.; 3 – хлорит, обр. П-300, Паратунское месторождение, скв. К-35, глубина 545 м.; 4 – ломонтит, обр. П-51, скв. ГК-1, глубина 1164 м.; 5 – ломонтит, обр. П-292, Паратунское месторождение, скв. К-35, глубина 497 м.; 6–8 – ломонтит, обр. Б-4, Б-8, Б-13, Больше-Банное месторождение, скв. 4, 8, 13; 9 – десмин, обр. П-132, Паратунское месторождение, скв. К-11, глубина 313 м.; 10 – десмин, обр. П-150, Паратунское месторождение, скв. ГК-10; 11 – “клиноптилолит”, обр. П-110, Паратунское месторождение, скв. 15, глубина 480 м.; 12, 13 – гейландит, обр. П-108/2, Паратунское месторождение, скв. 15, глубина 435 м.; 14 – гейландит, обр. П-707, Паратунское месторождение, скв. 69, глубина 217 м, в образце определено: BaO – 0,11 %. 15 – вайрацит, обр. П-173, Паратунское месторождение, скв. К-21, глубина 382 м.; 16 – шабазит, обр. П-274, Паратунское месторождение, скв. К-35, глубина 370 м.; 17 – сколецит, обр. П-108/з, Паратунское месторождение, скв. 15, глубина 435 м., ИМГРЭ; 18 – сколецит, обр. П-312, Паратунское месторождение, скв. К-42, глубина 343 м.; 19 – кальцит, обр. П-135, скв. К-11, Паратунское месторождение, глубина 360 м.; 20 – гипс, неполный химический анализ, обр. П-190, Паратунское месторождение, скв. К-25, глубина 380 м.; 21 – халцедон, обр. П-252, Паратунское месторождение, скв. К-37, глубина 206 м.; 22 – смешанослойный иллит-сметтит, обр. Б-395, Больше-Банное месторождение, скв. К-34, глубина 30 м.

Таблица 2.4. Окончание

Компоненты	Гейландит I		Гейландит II	Гейландит III	Вайракиит	Шабазит	Сколецит I	Сколецит II	Кальцит	Гипс	Халцедон	Иллит-сметит
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	58,54	57,63	56,67	59,10	54,00	50,12	46,27	45,23	0,00	Не опр.	94,20	59,16
TiO ₂	0,00	0,00	Следы	Не обн	Не обн	0,00	Следы	0,00	0,14	Не опр.	0,84	0,38
Al ₂ O ₃	16,17	13,73	16,89	15,78	18,80	17,89	23,35	25,30	0,14	Не опр.	0,31	19,84
Fe ₂ O ₃						0,28	0,15	0,90	0,05	Не опр.	0,07	1,57
FeO + Fe ₂ O ₃	0,23	0,30	0,17	Не обн	0,28							
FeO												
MnO	0,00	0,00	0,00	Не обн	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	Не опр.	0,05	0,11
MgO	0,00	Следы	0,00	0,08	Следы	Следы	Следы	0,00	1,41	Не опр.	0,66	0,86
CaO	8,00	8,70	8,66	8,31	13,72	9,26	14,78	12,40	55,61	32,45	2,50	2,05
Na ₂ O	0,20			1,20				0,00	0,54	0,60	0,43	2,40
Na ₂ O+K ₂ O		2,95	1,60		1,37	2,30	0,84					
K ₂ O	Следы			0,15				0,00	0,05	0,06	0,12	10,34
H ₂ O	3,27	3,10	4,12	12,60	0,37	6,18	0,40	0,00	0,00	17,91	0,18	0,52
H ₂ O*	14,00	12,80	12,48		10,85	13,95	14,40	16,66	0,00	2,23	1,58	2,55
P ₂ O ₅	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,07	Не опр.	0,08	0,13
SO ₃	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	42,43	0,50	Не опр.	Не опр.
Сумма	100,41	99,21	100,59	97,89	99,35	99,98	100,19	100,49	100,50	-	100,36	99,91

Пересчет анализов на химические формулы минералов

Эпидот: обр. П-52 – $\text{Na}_{0,03}\text{Ca}_{2,05}\text{Fe}_{0,64}\text{Al}_{2,17}\text{Si}_{2,97}\text{O}_{11}(\text{O}_{0,25}\text{OH}_{0,83})$; обр. П-67 – $\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{1,35}\text{Fe}_{0,73}\text{Al}_{1,75}\text{Si}_{1,20}\text{O}_{11}(\text{O}_{0,17}\text{OH}_{0,83})$

Ломонитит: обр. П-51: $\text{Ca}_{1,17}\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,01}\text{Fe}_{0,02}\text{Al}_{1,92}\text{Si}_{4,18}\text{O}_{12} \cdot 3,56\text{H}_2\text{O}$; обр. П-292: $\text{Ca}_{1,15}\text{Na}_{0,08}\text{Fe}_{0,01}\text{Al}_{1,91}\text{Si}_{4,02}\text{O}_{12} \cdot 3,47\text{H}_2\text{O}$

обр. Б-4: $\text{Ca}_{0,98}\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,02}\text{Al}_{1,92}\text{Si}_{4,01}\text{O}_{12} \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; обр. Б-8: $\text{Ca}_{1,0}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,02}\text{Al}_{1,96}\text{Si}_{3,98}\text{O}_{12} \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$; обр. Б-13: $\text{Ca}_{0,99}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,02}\text{Al}_{1,98}\text{Si}_{4,01}\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

при теоретической формуле ломонитита – в-лессигардита: $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4-3,5\text{H}_2\text{O}$.

Десмин: обр. П-132: $\text{Ca}_{0,6}\text{Na}_{0,60}\text{Al}_{1,98}\text{Si}_{3,90}\text{O}_{12} \cdot 26,3\text{H}_2\text{O}$ (формула рассчитана неточно, так как при пересчете не учитывалось содержание в анализе серного ангидрида, повышенное количество которого вместе с избытком кальция, видимо, следует объяснить субмикроскопической примесью ангидрита);

обр. ГК-1: $\text{Ca}_{4,74}\text{Mg}_{0,06}\text{Na}_{0,04}\text{Al}_{1,61}\text{Si}_{2,63}\text{O}_{12} \cdot 26,7\text{H}_2\text{O}$; при теоретическом составе десмина от $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{22} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ до $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{22} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$

Методом фотометрии пламени в десминах установлено колебание содержаний Na₂O от 1,31 до 1,47 вес. % и K₂O от 0,12 до 0,15 вес. %.

Гейландит I – обр. П-110: $\text{Ca}_{4,07}\text{Al}_{0,93}\text{Si}_{2,74}\text{O}_{12} \cdot 26,9\text{H}_2\text{O}$; обр. П-108/2: $\text{Ca}_{4,41}\text{Na}_{0,07}\text{Al}_{1,61}\text{Si}_{2,73}\text{O}_{12} \cdot 25,1\text{H}_2\text{O}$.

Гейландит II – обр. П-108/1: $\text{Ca}_{2,74}\text{Na}_{0,14}\text{Al}_{0,94}\text{Si}_{2,70}\text{O}_{12} \cdot 26,3\text{H}_2\text{O}$

Сколецит I: $\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{1,05}\text{Al}_{1,81}\text{Si}_{3,78}\text{O}_{10} \cdot 3,29\text{H}_2\text{O}$ при теоретическом составе: $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Сколецит II: $\text{Ca}_{0,96}\text{Al}_{2,00}\text{Si}_{3,05}\text{O}_{10} \cdot 3,7\text{H}_2\text{O}$

Вайракиит – обр. П-173, скв. К-21, глубина 382 м: $\text{Na}_{0,02}\text{Ca}_{0,04}\text{Al}_{1,14}\text{Si}_{3,27}\text{O}_{10} \cdot 22,8\text{H}_2\text{O}$, при теоретическом составе: $\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{46}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

Содержание редких и рассеянных элементов в некоторых гидротермальных минералах

Элемент	Эпидот		Ломонтит		Десмин	Гейландит I	Гейландит II	Сколецит	Найрацит	Шабазит
Be	-	0,0001	-	-	-	-	-	0,00п	-	-
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0,06-0,25	0,03-0,35	0,000п-0,003	0,01-0,03	0,003-0,000п	0,01	0,00п	0,00-0,01	0,01	0,0п
Pb	-	-	-	0,003	-	-	-	-	-	-
Sn	-	-	-	-	-	0,000п	0,000п-0,001	0,000п	-	-
Nb	-	-	-	-	-	0,001	-	0,001	-	-
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	Следы	0,001	0,000	0,01-0,03	-	0,000п	0,000п	0,01	0,001	0,000п
Ge	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	0,0001	-	-	-	-	-	-	-
V	0,004-0,013	0,0006-0,015	0,000п	-	0,000п	-	-	-	-	0,001
Li	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	0,001-0,004	0,0003-0,01	0,001-0,003	0,0003-0,00п	0,001	0,001	0,001	0,01	0,00п
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	-	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	-	0,п-	0,0п-0,3	1	0,п	0,п	0,п	0,3'	0,п	0,п
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	0,001-0,009	0,02-0,1	0,00п-0,01	0,003-0,1	0,00п	0,01	0,00п	0,0п	0,0п	0,00п
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	-
Zr	-	0,003-0,3	0,00п	-	-	-	-	0,00п	-	-
Mg	0,0п	0,п	0,01-0,0п	0,1-0,3	0,0п-0,п	0,п	0,п	0,п	0,п	0,1
Si	п+	п+	1	1	п	п	п	п+	п+	11
Al	п+	п+	п-	1	п+	п	п	п+	п+	п+
Fe	п+	0,п	0,01-0,1	0,01-0,08	0,0п-0,п	0,0п	0,0п	0,п	0,п	0,п
Cr	-	-	0,000п	-	-	0,00п	0,00п	0,003	0,003	0,00п
Ca	п	1	1	1	-	п	п	п+	п	п+
Sr	0,0035-0,1	-	0,00п-0,03	-	0,00п-0,0п	0,п	0,п	0,0п	0,1	0,п
Ba	-	0,05	0,00п	0,001-0,003	0,00п	0,03	0,0п	0,0п	0,0п	0,п
V	-	-	-	-	0,00п	-	-	-	-	-
La	-	-	0,00п	-	-	-	-	-	-	-
Ce	-	-	0,0п	-	-	-	-	-	-	-

Примечание. Прочерк – элемент не обнаружен

Минеральные ассоциации, в которых в свободных пространствах породы встречается эпидот и его показатели преломления (Паратунское месторождение)

Скважина	Образец	Глубина, м	Минеральная ассоциация	Показатели преломления	
				Ng	Np
ГК-8	651	279	Эп + Кв + Пт	1,770	1,733
	652	286	Эп + Ка	1,778	1,742
	653	300	Эп + Пт	1,770	1,735
	654	333	Эп + Ка + Пт	1,770	1,735
	657	428	Эп + Лом + Ка + Хл	1,770	1,735
	659	630	Эп + Лом + Ка + Пт	1,770	1,735
ГК-1	84	733	Эп + Лом	1,770	1,735
	70	783	Эп + Лом + Ка	1,750	1,732
	67	997	Эп	1,760	1,732
	65	1040	Эп + Лом + Ка + Кв	1,754	1,728
	63	1050	Эп + Лом + Ка	1,767	1,732
	61	1065	Эп + Лом + Кв	1,754	1,730
	59	1095	Эп	1,765	1,730
	52	1164	Эп	1,770	1,730
	49	1196	Эп + Лом + Кт + Хл	1,760	1,735
	43	1280	Эп + Хл + Кв	1,770	1,735
	39	1311	Эп + Хл	1,767	1,754

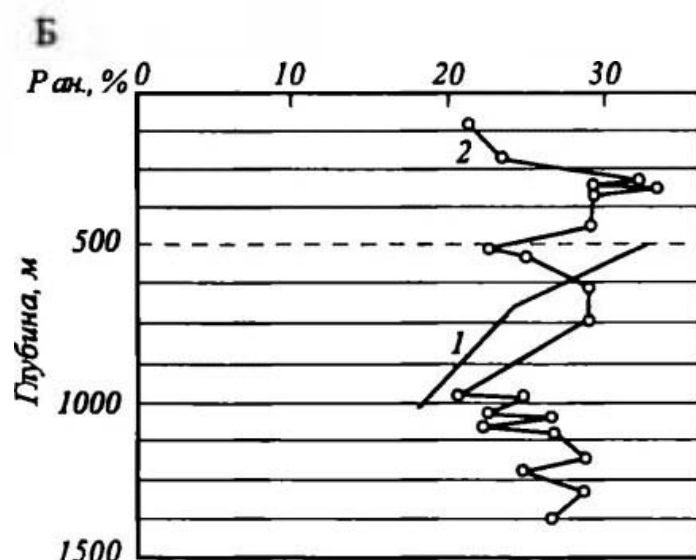
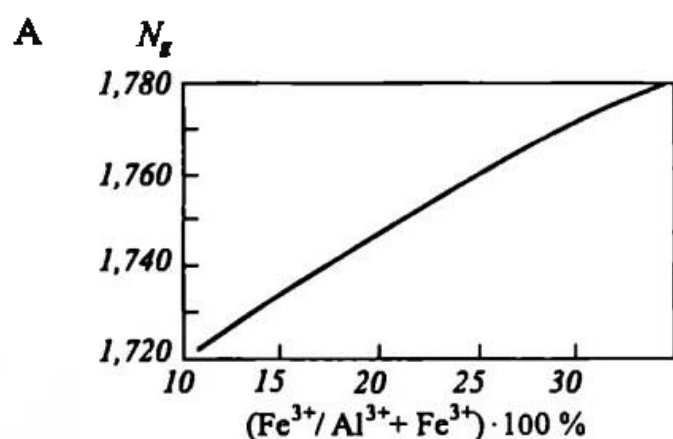


Рис. 2.19. Изменение степени железистости эпидота

А — зависимость значения N_g от степени железистости эпидота, по [Русинов, 1972]

Б — изменение степени железистости эпидота в зависимости от глубины его образования

1 — для эпидотов Центрально-Камчатских пропилитов [Русинов, 1972], 2 — для эпидотов Паратунского и Больше-Банного месторождений

Спектральный анализ показывает возможность присутствия в гидротермально образованном ломоните следующих элементов-примесей: Mn, Pb, Ga, Mo, V, Cu, Ti, Zr, Mg, Fe, Cr, Sr, Ba, La, Ce (см. табл. 2.5). Их распределение в ломонитах неравномерно, не обнаруживает каких-либо закономерностей и, возможно, зависит и от наличия примесных поздних минералов, отделить от которых ломонит практически невозможно. По химическому составу ломонит представляет собой почти чистую кальциевую разновидность минерала (см. табл. 2.4).

По данным А.Д.Коробова [Рычагов и др., 1993], на Паужетском месторождении ассоциации кварца, кальцита и ломонита- β -леонгардита формируются в интервале температур 170–275°C. Судя по тому, что ломонит встречается в ассоциациях и с другими вторичными минералами,

Вариации степени железистости эпидота в породах Паратунского месторождения

Сквжина	Глубина, м	Ng	Железистость, %	Скважина	Глубина, м	Ng	Железистость, %
К-21	210	1,755	23,0	ГК-1	983	1,750	21,0
ГК-8	279	1,775	32,0		997	1,760	25,0
	279	1,770	29,0		1040	1,754	22,5
	286	1,778	33,5		1050	1,767	27,7
	300	1,770	29,0		1070	1,754	22,5
	333	1,770	29,0		1095	1,765	27,0
	428	1,770	29,0		1095	1,760	25,0
К-11	500	1,754	22,5		1164	1,770	29,0
	520	1,760	25,0		1196	1,760	25,0
ГК-8	630	1,770	29,0		1280	1,770	29,0
ГК-1	733	1,770	29,0		1311	1,767	27,7

Таблица 2.8

Оптические свойства гейландитов

	Гейландит I	Гейландит II	Гейландит III
Ng	1,500–1,501	1,500–1,501	1,487–1,490
Np	1,490–1,497	1,495–1,490	1,482–1,485
Ng-Np	0,010–0,003	0,010	0,002–0,005
2V	–малый	–очень малый	–малый
c:Np°	22	0	0
Удлинение	+		
Формула	$\text{Ca}_{1,02}\text{Al}_{8,93}\text{Si}_{27,4}\text{O}_{72}\cdot 26,9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{1,3}\text{Na}_{1,34}\text{Al}_{9,43}\text{Si}_{27,04}\text{O}_{72}\cdot 26,3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}_{1,1}\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{8,6}\text{Si}_{27,4}\text{O}_{72}\cdot 20,0\text{H}_2\text{O}$

ми, мы предполагаем возможность его появления и при более низкой температуре.

Десмин является вторым широко распространенным цеолитом изученных нами месторождений. Наименьшая глубинная отметка, на которой он встречен, – 75 м (на этой глубине в скв. 11 Паратунского месторождения он выполняет роль цементаледниково-аллювиальных отложений), наивысшая – 1320 м. Десмин наблюдался только в трещинных и поровых пространствах, где рост его кристаллов происходил непосредственно из фильтрующих растворов, и не был отмечен в качестве псевдоморфоз по исходным компонентам породы. В трещинах и кавернах чаще всего десмин встречается в виде друз и щеток мелких пластинчатых кристаллов. Реже наблюдаются отдельные мелкие кристаллы размером до 0,3 см и скрытокристаллические агрегаты (см. рис. 2.20). Минерал прозрачный или полупрозрачный, бесцветный, иногда слегка сероватый. Показатели преломления десмина сильно варьируют у различных кристаллов, выполняющих даже одну и ту же трещину. Пределы колебаний: Ng = 1,498–1,502, Np =

1,481–1,493, Ng-Np = 0,011–0,014, -2V = небольшой, c : Np = 0° (редко c : Np = 10°). Иногда отмечается двойникование.

Наиболее распространенные ассоциации, в которых присутствует десмин: Дм + Ка, Дм + Ша, Дм + Лом, Дм + Ск, в единичных случаях отмечена ассоциация Дм + Эл. Как и в случае с ломонитом, по десмину развиваются псевдоморфозы смектита и, часто, кальцита.

По составу десмин – кальциевый с незначительным количеством натрия и магния, среди редких примесей в нем отмечены Mn, Cu, V, Na, Mg, Ti, Fe, Si, Ba, Y (см. табл. 2.4, 2.5).

Гейландит встречается значительно реже, чем предыдущие два цеолита, и распространен в свободных пространствах измененных пород до глубин 500 м, очень редко наблюдаются псевдоморфозы гейландита по плагиоклазу. По морфологии выделений и оптическим свойствам мы различаем три разновидности гейландита.

Гейландит I обнаружен в скв. 15 Паратунского месторождения на глубинах 435 и 480 м. В первом случае он выполняет стенки трещины и по

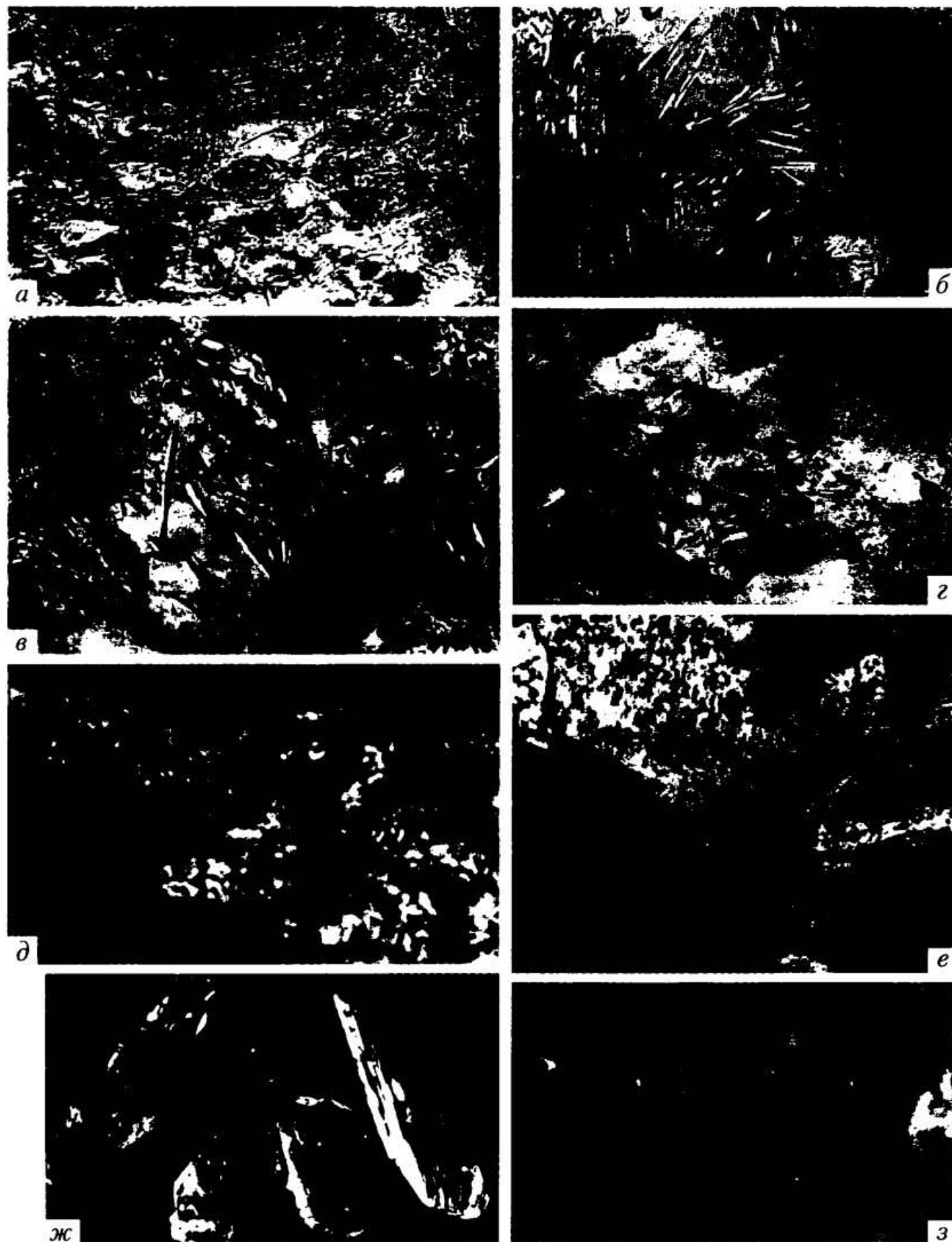


Рис. 2.20. Ломонтит и другие цеолиты в гидротермально измененных породах

а – ломонтит в ассоциации с альбитом и мелкими кристаллами эпидота замещает кристалл первичного плагиоклаза, без анализатора, ув. 90; *б* – развитие мелких кристаллов эпидота игольчатого облика по ломонтиту, ув. 200, с анализатором; *в* – замещение плагиоклаза эпидотом, ломонтитом, анальцимом, ув. 200, без анализатора; *г* – одновременный рост эпидота и ломонтита, ув. 200, без анализатора; *д, е* – кристаллы ломонтита в трещинных пространствах могут быть замещены смектитами и эпидотом, ник. X, ув. 600^х; *ж* – гейландит разных генераций отличается морфологией зерен, ув. 30; *з* – форма зерен лайракита

направлению к центру ее постепенно переходит в гейландит II, сменяющейся, в свою очередь, сколецитом. На глубине 480 м гейландит I выполняет трещину мощностью до 2 см, а также псевдоморфно замещает плагиоклаз и цементирующую массу туфов. Кристаллы гейландита I чаще всего имеют псевдокубический облик. Они бесцветные, прозрачные, с очень сильным алмазным блеском и весьма совершенной спайностью по 010. Агрегаты белые, непрозрачные, с шелковистым или перламутровым блеском. Удельный вес 2,26. Оптические свойства гейландита приведены в табл. 2.8. Показатели преломления гейландита I чаще всего отвечают значениям $N_g = 1,500$, $N_p = 1,490$, но у непрозрачных разностей они меняются до $N_g = 1,501$, $N_p = 1,497$, в редких случаях такие же показатели преломления встречаются и у прозрачных кристаллов. Структура минерала разрушается при нагревании до 500°C , при этом выделявшееся количество воды равно 14,9%.

Гейландит II отмечен в незначительном количестве в трещинах керна скважин в интервале глубин от 220 до 500 м. В скв. 15 связан постепенным переходом с гейландитом I, причем выделяется позднее его. Представляет собой сноповидные агрегаты клиновидных прозрачных или просвечивающих кристаллов размером до 1,5 см. Цвет белый. Показатели преломления варьируют: N_g от 1,500 до 1,501, N_p до 1,485 до 1,490, двупреломление меняется от 0,010 до 0,015. Оптический знак переменный ($\pm$), угол $2V$ — очень малый, угасание прямое. Не выдерживает нагревания до 500°C . Общая потеря веса при нагревании 16,03%.

При постепенном изменении формы кристаллов от псевдоромбических к удлиненным, в одной и той же трещине при росте гейландита от стенок породы внутрь свободного пространства меняются межплоскостные расстояния в структуре минерала (к примеру, наиболее интенсивное отражение от плоскости 020 гейландита I равно 8,9, а для гейландита II — 9,0 Å). При этом увеличивается разница в двупреломлении минерала, изменяются его оптическая ориентировка и угол погасания. В химическом составе происходят изменения в соотношении кремния и алюминия (количество алюминия повышается у кристаллов гейландита II) (см. табл. 2.4).

Гейландит III развивается по мелким трещинкам в породах различного состава, образуя прожилки мощностью до 0,3 см. Часто оторачивает раздувы, выполненные халцедоном. Совместно с гейландитом I и II не встречается. Выделения гейландита III представляют собой агрегаты плохо образованных пластинчатых кристаллов розового цвета различных оттенков, в редких случаях цвет

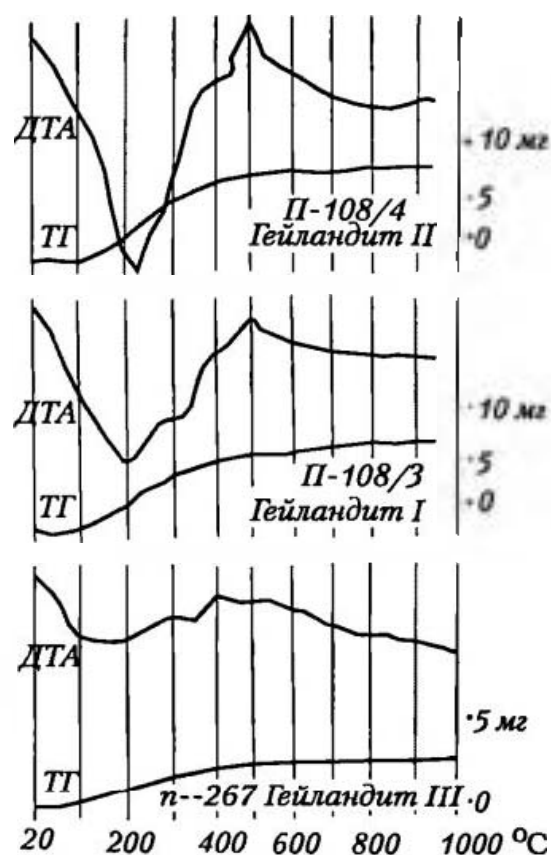


Рис. 2.21. Термограммы разных генераций гейландита

их белый. От первых двух генераций отличается меньшими значениями показателей преломления и более низким двупреломлением. Термически устойчив до температуры 480°C . Пересчет химического анализа приводит к почти идеальной формуле Ca-Na-гейландита (см. табл. 2.4).

Следует отметить также, что все три генерации отличаются характером термограмм (рис. 2.21).

Таким образом, на Паратунском месторождении под воздействием восходящих термальных растворов сульфатно-хлоридно-кальциевого-натрового или сульфатно-кальциевого-натрового состава в близповерхностной зоне (до 500 м) в трещинах измененных пород формируется гейландит разных структурных модификаций с разными оптическими и химическими свойствами. Клиноптилолит не был встречен. Судя по нашим наблюдениям и работам других исследователей, для гидротермальных месторождений, первичные породы которых имеют основной или средний состав, цеолит со структурой клиноптилолита не характерен. По-видимому, он может образовываться только в тех случаях, когда изменяется кислое стекло вулканических туфов. Это описано А.Д. Коровым на Паужетском месторождении и С.И. Набоко, С.Ф. Главатских и другими в Долине Гейзеров.

Таблица 2.9

Оптические свойства сколецита

Свойства	Сколецит I	Сколецит II
Ng	1,510–1,516	Обычно 1,514, бывает 1,512
Np	1,505–1,507	Обычно 1,512, бывает 1,506
Ng-Np	0,005–0,009	Обычно 0,002, бывает 0,006
c : Np	1–2°	0
2V	+ ~ 90°	+ ~ 90°
Удлинение	-	-

Сколецит, как и гейландит, встречается в разных генерациях, различающихся морфологией выделений, оптическими свойствами и химическим составом. Сколецит I более обычен. Он встречается в трещинах пород в ассоциации с высококремнистыми разностями гейландита и вайраkitом, как правило, образуясь после этих минералов или даже замещая их. Мономинеральный сколецит в отдельных случаях выполняет трещины толщиной 1,5 см. Обычно сколецит I представлен удлиненными до игольчатых кристаллами или их радиально-лучистыми сростками различной степени прозрачности, в зависимости от которой цвет минерала меняется от бесцветного до белого. Прозрачная разновидность сколецита содержит больше цеолитной воды (4,3%), чем непрозрачная (2,8%). Эта вода выделяется в интервале температур 70–280°C. Количество связанной воды, выделяющейся при температуре ~455°C, почти одинаково для обеих разностей и составляет 5,5 и 5,2%.

Оптические свойства сколецита I, приведенные в табл. 2.9, также меняются в зависимости от степени его прозрачности. Маленький угол погасания, положительный знак и большой угол оптических осей характерны для мезолита, но показатели преломления отвечают сколециту. Главное свойство, которое позволяет классифицировать данный цеолит как сколецит – это его практически полностью кальциевый состав (см. табл. 2.4).

Сколецит II встречается реже. Развивается в трещинах, нарастая на ранее образовавшиеся кристаллы шабазита. По формам выделения представляет собой звездообразно расходящиеся пучки или спутанно-волоконистые ватобразные агрегаты тонких игольчатых кристаллов с отношением ширины к длине 1:20. Состав минерала отвечает его кальциевой разности с повышенным содержанием воды (см. табл. 2.4).

Если учесть, что две генерации гейландита и сколецит I заполняют единую трещину, сменяя друг друга в последовательности:

гейландит I ($\text{Na}_{2,68}\text{Ca}_{4,41}\text{Al}_{7,60}\text{Si}_{27,3}\text{O}_{72}\cdot 25,1\text{H}_2\text{O}$) → гейландит II ($\text{Na}_{1,34}\text{Ca}_{4,34}\text{Al}_{9,43}\text{Si}_{27,04}\text{O}_{72}\cdot 26,3\text{H}_2\text{O}$) → сколецит I ($\text{Na}_{0,40}\text{Ca}_{8,40}\text{Al}_{14,48}\text{Si}_{24,64}\text{O}_{80}\cdot 26,32\text{H}_2\text{O}$), то можно предполагать, что состав минералообразующих растворов изменялся в сторону понижения содержания в них кремния и натрия и возрастания алюминия и, в какой-то степени, – кальция.

В айраkit на Паратунском месторождении редок. В незначительном количестве обнаружен в трещинных пространствах на глубинах 210 м (скв. 15), 382 м (скв. 21), 427 м (скв. 35). Ассоциирующие с вайраkitом минералы – ломонит, кальцит и сколецит. Кальцит и сколецит замещают вайраkit. Часто вайраkit по микротрещинам замещен смектитом. Вайраkit представлен молочно-белыми непрозрачными или бесцветными прозрачными агрегатами плохо ограненных кристаллов (рис. 2.20d). Оптические свойства минерала стабильны: Ng = 1,501, Np = 1,498, Ng-Np = 0,003, +2V близок к 90°, c : Ng = 0. Спайность совершенная по 001. Рентгенограмма паратунского вайраkitа стандартна и близка к таковой для вайраkitа Паужетского месторождения.

Химический анализ паратунского вайраkitа (см. табл. 2.4) отличается от опубликованных в литературе (Steiner, 1955; Лебедев, 1965; Словцов, 1994) повышенным содержанием кальция (13,72 против 11–12 вес% CaO) и резко пониженным алюминия (18,8 против 22–23 вес% Al_2O_3).

Экспериментально показано, что при низких давлениях вайраkit устойчив при температурах более 220°C, ниже этого значения находится поле устойчивого распространения ломонита. Соответственно, совместное присутствие ломонита и вайраkitа на Паратунском месторождении может указывать на температуры минералообразующих растворов около 220°C и выше. По замерам температур гомогенизации газовой-жидких включений в кварце, ассоциирующем с вайраkitом на Паужетском месторождении, А.Д. Коробов определяет температуру образования вайраkitа в 190–230°C. Чуть более широкий интервал – 180–240°C – приводит И.Б. Словцов для образования вайраkitа на Мутновском месторождении. Этот же автор определяет давление минералообразующих растворов при формировании вайраkitа в пределах 25–40 бар.

Вайраkit распространен на месторождениях с вмещающими породами основного состава и фильтрующимися растворами с кальциевой спецификой. В пределах распространения кислых

пород чаще отмечается Na-аналог вайракита – анальцим. На Паратунском месторождении анальцим пользуется ограниченным распространением и отмечается только в ассоциации с ломонтитом, эпидотом и хлоритом в качестве псевдоморфоз по плагиоклазу (см. рис. 2.15, 2.17).

Помимо перечисленных цеолитов, на Паратунском месторождении в незначительном количестве отмечены эпидесмин и морденит.

Подытожим особенности гидротермальной цеолитизации пород. Прежде всего, они заключаются в широком видовом наборе цеолитов. На редком гидротермальном месторождении встречено менее шести видов цеолитов. Обычно они распространены в верхних частях разрезов гидротермальных месторождений до глубины немногим более 1000 м, наиболее предпочтительный интервал 5–650 м. Распределение по разрезу очень неравномерное, чаще точечное, подчеркивающее наиболее проницаемые зоны во вмещающих породах. В случае месторождений с пластовой фильтрацией вод, наблюдается некоторая горизонтальная зональность в распределении по пластам цеолитов сходного состава. Эта зональность может быть осложнена поздними нарушениями, заполненными новыми генерациями цеолитов. В пределах заполняемого свободного пространства (трещины, каверны, раздувы) обычно наблюдается несколько минеральных видов цеолитов, сменяющих друг друга от краевых (вблизи породы) частей свободного пространства к центру. Обычно эти виды связаны постепенными переходами составов. Часто эволюция состава наблюдается в пределах одного минерального вида (присутствуют разные генерации одного и того же цеолита) и отражает смену физико-химических условий в данном конкретном участке породы во времени. Температурный интервал кристаллизации цеолитов на реальных месторождениях оценивается от 50 до 240°C. Как правило, можно установить нисходящую ветвь цеолитообразования начинающуюся от относительно высокотемпературных низкокремнистых кальциевых цеолитов – вайракита и ломонтита – и заканчивающуюся более высококремнистыми кальциево-натровыми или натровыми, относительно низкотемпературными десмином, клиноптилолитом, морденитом и другими.

Слоистые силикаты. В гидротермально-измененных породах наиболее распространены следующие слоистые силикаты: хлорит, иллит, смектиты (преимущественно монтмориллонит), их смешанослойные разновидности, а так же каолинит (в приповерхностных частях месторождений в зоне действия кислых сульфатных вод). Несмот-

ря на то, что минералы этой группы широко распространены в гидротермально измененных породах, глубокое детальное исследование большей их части проведено только в последние годы. Это стало возможным благодаря применению новейших методов исследования структур и состава как каждого слоистого алюмосиликата в отдельности, так и их смеси.

Одним из наиболее тщательных исследований в этом плане, на наш взгляд, являются работы И.Б.Словцова [Словцов, Москалева, 1989; Словцов, 1994]. Им показано (рис. 2.22), что на Мутновском геотермальном поле от поверхности до глубины 688 м выделяется зона устойчивого развития монтмориллонита в ассоциации со смешанослойным иллит-монтмориллонитом и незначительной примесью хлорита. С глубины 688 м установлена зона устойчивого развития смешанослойных иллит-монтмориллонитовых минералов и хлорита, монтмориллонит отсутствует. С глубины 1795 м наблюдается зона устойчивого развития хлорита, монтмориллонит и смешанослойные минералы отсутствуют. Непосредственные замеры температуры и давления пароводяной

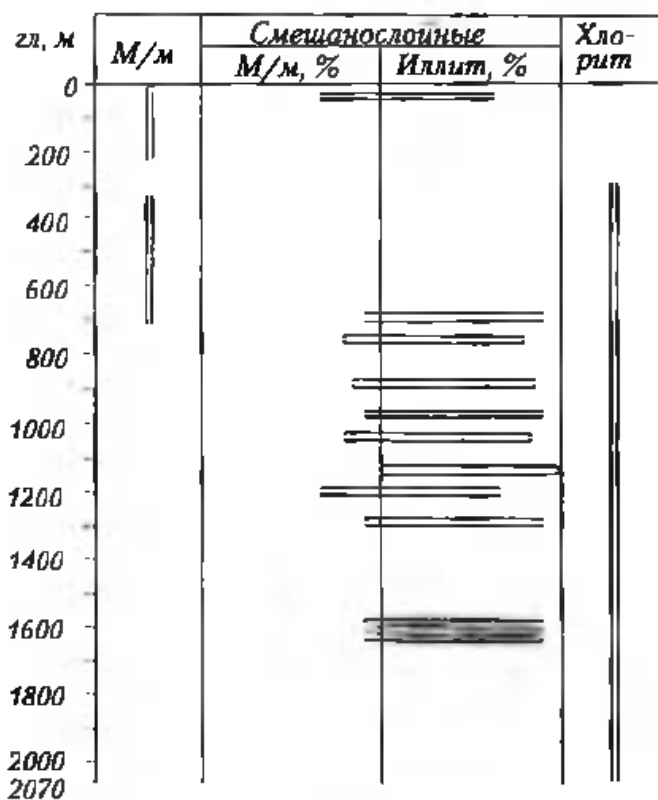


Рис. 2.22. Распределение слоистых силикатов в разрезе Мутновского месторождения [Словцов, Москалева, 1989]

Состав смешанослойных минералов дан в процентах содержания монтмориллонитовых (М/м) и иллитовых слоев

смеси в зонах распространения перечисленных минералов позволили И.Б.Словцову прийти к выводу о том, что на Мутновском месторождении парогидротерм верхними пределами устойчивости являются: для монтмориллонита – температура = 200°C, давление пароводяной смеси = 30 кгс/см², для смешанослойных иллит-монтмориллонитовых минералов – $T = 320^\circ\text{C}$ и $P_{\text{нас}} = 105 \text{ кгс/см}^2$. Устойчивость иллита и смешанослойных иллит-монтмориллонитовых минералов с низким содержанием монтмориллонитовых слоев зависит также от привноса калия из проницаемых зон. Количество монтмориллонитовых слоев в смешанослойных образованиях колеблется от 10 до 40% и не зависит от глубины отбора пробы. Преимущественное распространение смешанослойных иллит-монтмориллонитовых минералов с низким содержанием монтмориллонитовых слоев и малая зона развития монтмориллонита дают основание И.Б.Словцову полагать, что эти минералы синтезированы из растворов, а не являются результатом позднего преобразования иллитов.

Химический состав слоистых алюмосиликатов Мутновского месторождения приведен в табл. 2.10.

Выше значений $T = 320^\circ\text{C}$ и $P_{\text{нас}} = 105 \text{ кгс/см}^2$ устойчивой минеральной фазой является железисто-магнезиальный хлорит. На Мутновском месторождении хлориты представлены Mg-Fe-разностями ряда прохлорит–шамозит. Это сквозной минерал с глубины 299 м. До глубины 580 м включительно он присутствует в виде примеси в незначительном количестве по сравнению с другими слоистыми силикатами, а начиная с глубины 1795 м, это единственная устойчивая фаза среди них. При этом имеется тенденция к увеличению железистости хлорита с глубиной ($d_{002} > d_{001}$). С глубины 1795 м и ниже развит наиболее железистый хлорит (см. табл. 2.10) с кристаллохимической формулой:

$(\text{Fe}_{4,01}\text{Mg}_{1,04}\text{Al}_{0,87}\text{Mn}_{0,06}\text{Ca}_{0,02})[\text{Si}_{3,13}\text{Al}_{0,87}\text{O}_{10}](\text{OH})_8$
[Словцов, Москалева, 1989].

Для Паужетского месторождения слоистые силикаты детально исследовались А.Д.Коробовым, который помимо смешанослойных образований ряда иллит-сметит (иллит $\rightarrow A=70$ -иллитовые пакеты: $B=30$ -сметитовые пакеты $\rightarrow A=60$: $B=40 \rightarrow \dots$ сметит) детально описал переходы хлорита в сметит [Коробов, 1992]. В ряду хлоритов на Паужетском месторождении А.Д.Коробов выделяет магнезиально-железистые и существенно железистые разности. По данным этого автора, смешанослойные образования выстраиваются от свежих частично выщелоченных и гидратированных хлоритов в последовательный ряд с постепенным увеличением количества смек-

титовых пакетов вплоть до собственно триоктаэдрического сметита: хлорит $\rightarrow$ смешанослойный минерал с A (хлоритовые пакеты): B (сметитовые пакеты) – $80 : 20 \rightarrow A : B = 60 : 40 \rightarrow A : B = 50 : 50 \rightarrow \dots$ сметит. Появление хлорит-сметитов и иллит-сметитов А.Д.Коробов объясняет воздействием современных остывающих растворов на хлорит или иллит. Однако возможность выпадения из растворов смешанослойных образований также не исключается. Температуру образования первичной кварц-хлоритовой ассоциации А.Д.Коробов оценивает в интервале 175–245°C.

Смешанослойные хлорит-сметитовые минералы с упорядоченным чередованием хлоритовых и сметитовых пакетов – корренситы – были описаны С.И.Набоко и С.И.Берхин [1970] на месторождении Горячий Пляж, о. Кунашир на глубинах 300–500 м. Эти авторы наблюдали как бы обратную зональность в распределении слоистых силикатов. В кровле толщи присутствуют хлорит, в средней части – корренситы, в наиболее глубокой части разреза они сменяются сметитом. Такую зональность авторы объясняют тем, что в кровле толщи пемзовых туфов, являющейся относительным водоупором между двумя водонесущими андезитобазальтовыми горизонтами, зафиксированы максимально высокие температуры (160°C) гидротермального подтока. При нисходящих движениях по слабопроницаемой толще спекшихся дацитовых туфов растворы остывают, их температуры снижаются и возникает возможность формирования низкотемпературных смешанослойных минералов и сметита.

Достаточно подробное описание слоистых силикатов для месторождений Узон, Долина Гейзеров, Камбальное приведено в работе [Тимофеев и др., 1979]. Авторы приходят к выводу о том, что гидротермальный раствор воздействует на породообразующие минералы материнской породы, растворяет их, обогащается компонентами растворенного материала и на границах раствор–минерал идет кристаллизация новых минералов. По данным авторов глинистые минералы образуют ряд последовательных температурных зон: монтмориллонитовую (около 100°C), смешанослойную монтмориллонит-каолинитовую (100–70°C), смешанослойную каолинит-монтмориллонитовую (<70°C), каолинитовую (<100°C). Оптимальными условиями для формирования монтмориллонита на месторождении Узон авторы считают взаимодействие первичного осадка с хлоридно-натровым раствором с параметрами: $\text{pH} \sim 7-7,5$, $T = 100^\circ\text{C}$, концентрация Na

Химический состав слоистых силикатов

Компо- нент, %	Хлорит		Иллит	Монтмориллонит			Каолинит		Корренсит	Смешанослойный каолинит- сметит	
	Мутновское	Горячий Пляж	Мутновское	Мутновское	Узон	Горячий Пляж	Узон		Горячий Пляж	Паужетское	Узон
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	23,28	53,62	49,68	58,27	46,33	43,32	57,14	46,84	40,26	54,56	43,94
TiO ₂	0,04	0,75	0,27	0,32	1,10	0,72	0,52	0,54	0,72	0,68	0,88
Al ₂ O ₃	21,95	11,39	30,85	17,02	20,64	14,87	17,73	33,82	14,43	31,40	36,25
Fe ₂ O ₃	н/обн.	3,78	н/обн.	11,19	1,03	4,91	3,59	1,03	4,72	1,15	1,23
FeO	35,70	11,81	2,74	н/обн.	0,47	4,63	0,04	н/обн.	13,19	н/обн.	0,14
MnO	0,53	1,10	н/обн.	—	0,05	0,44	0,01	—	0,41	0,41	0,01
MgO	5,21	6,80	1,01	4,08	0,63	6,87	0,94	0,17	11,48	0,01	0,18
CaO	0,12	1,60	0,53	3,21	1,27	3,45	1,02	0,38	1,80	1,27	0,80
Na ₂ O	0,02	1,35	0,32	—	0,07	0,76	0,54	0,19	0,58	0,08	0,07
K ₂ O	н/обн.	0,70	9,71	1,07	0,26	0,24	0,31	0,15	3,12	0,64	0,04
H ₂ O*	—	4,48	—	—	9,91	5,98	11,23	12,30	5,96	11,76	14,90
H ₂ O	—	2,24	—	—	5,86	13,80	5,21	2,09	3,62	1,71	0,97
H ₂ O	13,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO ₂	н/опр.	н/опр.	н/опр.	н/опр.	н/обн.	н/опр.	н/опр.	н/обн.	н/опр.	0,20	0,35
C	—	—	—	—	0,47	—	0,42	0,81	—	н/опр.	н/обн.
P ₂ O ₅	—	0,22	—	—	0,07	0,16	0,03	0,08	0,21	0,15	0,15
SO ₃	—	н/опр.	—	—	н/опр.	н/опр.	0,23	0,17	н/опр.	н/опр.	н/опр.
S	—	—	—	—	—	—	0,04	0,62	—	—	—
Сумма	100,0	99,84	95,51	95,18	100,14	100,15	95,07	100,32	100,50	99,42	100,27

Примечание. Анализы взяты из следующих литературных источников: 1 – [Словцов, Москалева, 1989], 2, 6, 9 – [Набоко, Берхин, 1970], 3, 4 – [Словцов, 1994], 5, 7, 8, 10, 11 – [Ерошев-Шак и др., 1992]. В сумме SiO₂ в пробах 5, 7, 8, 11, соответственно, определено: 3,48, 2,30, 3,07, 3,90 % аморфного кремнезема, в пробе 10 – 4,6% SiO₂ кристаллического; в сумме Al₂O₃ в пробах 5, 11 соответственно определено – 1,63, 15,24 % аморфного глинозема; в сумме Fe₂O₃ в образце 11 определено 0,97 % аморфного гидроксида Fe.

**Наблюдаемые верхние пределы устойчивости гидротермальных слоистых силикатов
(по данным И.Б.Словцова, А.Д.Коробова, А.Г.Коссовской, С.И.Набоко, В.А.Ерошева-Шака)**

Минерал	T раствора, °C	P раствора, кгс/см ²	Состав раствора	pH раствора	Примечание
Хлорит	240–350	до 150	сульфатно-хлоридно-натровые	6–9	наблюдаемые нижние пределы устойчивости T – 175, P – 40; отмечается тенденция увеличения железистости хлорита с глубиной
Иллит	320	105	– “ –	9	высокое содержание К в растворах
Смешанослойный иллит-монтмориллонит	300–320	105	– “ –	6–9	наблюдаемый нижний предел устойчивости T – 175, важно соотношение активностей K^+/H^+ и SiO_2 в растворах
Корренсит	до 300	нет данных	– “ –	6–7	наблюдаемый нижний предел устойчивости T – 160
Смешанослойный хлорит-монтмориллонит	200	– “ –	– “ –	~7	предпочтительный интервал кристаллизации T – 175–245
Монтмориллонит	до 200	30–40	– “ –	6–7,5	предпочтительный интервал кристаллизации T – 100–140; нижнее значение pH до 5,2
Смешанослойный монтмориллонит-каолинит	до 100	от приповерхностного до <30	сульфатно-хлоридно-натровые и гидрокарбонатные	2,2–6,5	наблюдаемый нижний предел устойчивости T – 20; как правило, чем ниже pH, тем больше каолинитовых слоев в смешанослойной структуре
Каолинит	до 120	– “ –	кислые сульфатные и гидрокарбонатные	2–5,6	иногда совместно с галлуазитом образует смешанослойные структуры
Гиббсит	80	приповерхностное	– “ –	6	наблюдаемый нижний предел устойчивости T – 60

около 1500, $H_2SiO_3 > 400$, $Al > 1$ мг/мл. Нижняя граница развития каолинита контролируется уровнем приповерхностного вскипания и уровнем начала конденсации пара (<100°C). На этом уровне хлоридно-натровые (и другие) растворы трансформируются в кислые (pH < 6,5) сульфатные (сульфатно-хлоридно-натровые и др.) воды. На Узоне и в долине Гейзеров смешанослойный каолинит-монтмориллонит встречается исключительно выше уровня приповерхностного вскипания в зонах распространения разбавленных близейтральных конденсатных вод. На Камбальном хребте смешанослойный монтмориллонит-каолинит распространен в зоне подъема по трещинам хлоридно-натровых вод и их конденсации и смешения с таловыми водами в более высокотемпературных условиях (70–100°C) нежели смешанослойный каолинит-монтмориллонит (<70°C).

В зоне интенсивно промывного режима слабокислыми водами (pH – 6), при T – 60–80°C и содержании H_2SiO_3 около 50 мг/л в поровых пространствах измененных пород отмечается гиббсит.

Наблюдения разных авторов позволили в какой-то мере уточнить поля устойчивости слоистых силикатов в современных гидротермальных системах. Эти данные сведены в табл. 2.11.

Приводимые в настоящем разделе характеристики вторичных минералов относятся, в основном, к хорошо известным автору гидротермально измененным породам геотермальных месторождений Камчатки и Курильских островов. Литературный материал свидетельствует о том, что выявленные закономерности типичны и для других термальных площадей с циркулирующими в их толщах высокотемпературными хлоридными, сульфатными, сульфатно-гидрокарбонатными растворами.

Основная роль в контроле стабильного существования гидротермальных аутигенных минералов принадлежит температуре, давлению, кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным свойствам растворов. Составы термальных вод и исходных пород оказывают меньшее влияние. Большое значение имеют геохимические барьеры и перепады в содержании O_2 , CO_2 и других компонентов парогазовой смеси. Из выявленных закономерностей, прежде всего, обращает на себя внимание присутствие в ограниченном пространстве измененной породы ассоциаций нескольких вторичных минералов или нескольких их генераций. Характерно сосуществование равновесных и неравновесных с раствором твердых фаз, наличие как стабильных, так и метастабильных минералов. Выявляется постепенное изменение химического состава, оптических и других свойств всех вторичных минералов, наблюдаемое не только при изменении глубины, но и в пределах конкретных зон, трещинных или поровых пространств. Особенно чуткими в этом отношении являются цеолиты.

Стадийность вторичного гидротермального минералообразования

Пространственное и временное изменение температуры термальных растворов. Как показано в предыдущих разделах, вторичные минералы, распределяясь в толщах гидротермально измененных пород и замещая отдельные их компоненты, образуют ассоциации, состоящие часто из одного или нескольких парагенезисов минералов. Наблюдается пространственная (по глубине и простирацию) и временная (замещение одного минерала другим на едином пространстве) смена и ассоциаций, и парагенезисов. Одной из причин такой смены может быть изменение температуры термальных растворов в течение времени существования термальной системы. Рассмотрим эту возможность на примере Паратунского месторождения.

В настоящее время максимальная температура термальных растворов, выводимых на поверхность скважинами Паратунского месторождения, составляет 104°C . Трудно предположить, что при этой температуре могут образовываться такие минералы, как эпидот, альбит, хлорит, вайрацит. Для того, чтобы определить реальные температуры образования этих минералов были предприняты попытки замерить в них температуры гомогенизации газовой-жидких включений. Было изучено около 30 образцов эпидота, но включений, пригодных для температурных исследований, обнаружить

не удалось (анализы проводил В. Б. Наумов, ГЕОХИ). Наиболее вероятной причиной отсутствия включений в эпидоте является очень медленный рост его кристаллов. Пригодные для замеров включения были обнаружены в кварце, кальците и ангидрите из различных участков месторождения.

Наиболее интересные результаты получены при изучении кристалла кальцита, извлеченного с глубины 1050 м (скв. ГК-1) и находящегося в трещине, залыбанды которой выполнены эпидотом и ломонитом, а центральная часть — кварцем и кальцитом. В этом кристалле обнаружены два первичных двухфазовых включения, температура гомогенизации которых оказалась одинаковой и равной $200 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Кроме того, по залеченным трещинкам в кальците наблюдалось много вторичных газовой-жидких включений, температура гомогенизации которых была различной: 161 , 92 и 81°C , т.е. один и тот же кристалл кальцита в разное время находился в окружении растворов с различной температурой. Получены значения $T = 100^{\circ}\text{C}$ для включений в кристаллах кварца, выполняющего центральную часть халцедоновой жилки (скв. 42), и для ангидрита, выполняющего центральную часть трещины, в стенках которой отмечен эпидот (скв. 35). Для газовой-жидких включений в крупных кристаллах кальцита в ассоциации с десмином из скв. 11 температура гомогенизации равна 110°C .

Таким образом, наивысшая на месторождении палеотемпература, равная 200°C , замерена по кальциту. Но кальцит обычно — один из наиболее поздних вторичных минералов и образуется в трещинах после эпидота, хлорита и одновременно или позже ломонита. Следовательно, температура 200°C не является максимально возможной для Паратунской системы.

О температурах образования вторичных минералов на Паратунском месторождении можно судить по их парагенетическим ассоциациям. Так, в скв. 35 на глубине 427 м отмечен случай одновременного образования ломонита и вайракита. Экспериментальными исследованиями [Липс, 1971] показано, что при низких давлениях равновесие ломонита и вайракита наступает при температуре $200 - 220^{\circ}\text{C}$. Отсюда, принимая в нашем случае ассоциацию ломонита и вайракита как равновесную, мы оцениваем температуру их образования в пределах этих значений, что хорошо согласуется и с температурами, полученными методом гомогенизации газовой-жидких включений, отражающими температурный режим в недрах месторождения на ранних этапах его существования.

Следовательно, не вызывает сомнения тот факт, что на Паратунском месторождении в период его наивысшей активности температура была не ниже 200–220°C. Вероятно, она достигала еще больших значений. Об этом свидетельствуют интенсивная альбитизация исходного плагиоклаза и широкое распространение в трещинах месторождения такого относительно высокотемпературного минерала, как эпидот. Можно предположить, что температура достигала 240–350°C, т.е. тех значений, которые зафиксированы в настоящее время на Мутновском геотермальном месторождении и в границах которых формируется вторичная альбит-эпидот-хлоритовая минеральная ассоциация [Словцов, 1994].

Ареал распространения вторичных альбита, эпидота, ломонтита значительно шире, чем границы современного геотермального поля. Подобное распространение вторичных минералов дает основание для вывода об изменении контуров месторождения в процессе общего сокращения тепловой мощности геоаномалии во времени.

Стадийность минералообразования. При метасоматическом процессе состав и свойства новообразованной минеральной фазы зависят от целого ряда условий. Однако ведущими факторами, определяющими характер вторичного минералообразования, являются давление и температура. Для каждого конкретного гидротермального месторождения давление на любом выбранном участке данной горизонтальной плоскости в первом приближении можно считать постоянным. Температура же, как показано выше, может сильно варьировать. На Паратунском месторождении полученные по различным минералам значения палеотемператур одного и того же участка породы в различное время были следующими: 200, 188, 161, 110, 100, 92, 85 и 81°C. Таким образом, параметры полей устойчивости минералов со временем достаточно изменялись. Уже сформировавшиеся вторичные минералы в новых условиях становились нестабильными и либо разрушались, либо превращались в другие модификации. Формировались новые устойчивые в новых условиях вторичные минералы.

Анализ взаимоотношений гидротермальных минералов позволил выделить на Паратунском месторождении три стадии метасоматического процесса. Первая – наиболее ранняя – стадия прогрессивного метасоматоза. Она характеризует начальный этап процесса и условно ограничивается температурами менее 180°C (температура 180°C – нижняя возможная граница фазового перехода ломонтит-вайрацит [Liou, 1971], также см. рис. 1.8 в первой части настоящей работы). Вторая – экстремальная стадия метасоматоза – характеризует

интервал наибольшего расцвета системы, достижение ею максимальной тепловой мощности и соответственно максимальных температур, которые оцениваются не менее 200–220°C, возможно до 350°C. Третья стадия – регрессивного метасоматоза – фиксирует остывание системы.

Стадия прогрессивного метасоматоза. Минералообразование на этой стадии осуществляется на фоне повышения общей температуры геотермального месторождения. Породообразующие минералы исходных пород замещаются минеральными ассоциациями, стабильными в условиях относительно невысоких температур и разрушающимися при дальнейшем повышении температуры. Единственным минералогическим свидетельством существования этого процесса на Паратунском месторождении является замещение исходного плагиоклаза ломонтитом, который при дальнейшем развитии гидротермального процесса (в стадии экстремального метасоматоза) в свою очередь замещается высокотемпературной ассоциацией эпидот + хлорит. Каждый из этих минералов может развиваться по ломонтиту самостоятельно и наблюдается как в виде зародышевой фазы, так и в виде отдельных, достаточно индивидуализированных кристаллов. Можно предполагать, что на стадии прогрессивного метасоматоза происходит замещение плагиоклаза также анalcитом и глинистым минералом, а темноцветная составляющая породы частично переходит в глинисто-гидрослюдистый агрегат, что наблюдалось нами на месторождении Горячий Пляж. Однако четких минералогических свидетельств этому не сохранилось, так как продукты метасоматоза прогрессивной стадии неустойчивы на экстремальной стадии метасоматоза.

Минеральные ассоциации *экстремальной стадии метасоматоза* представлены совокупностью вторичных минералов, способных образовываться в наиболее высокотемпературных для данной системы условиях. Альбит, хлорит, эпидот, калиевый полевой шпат, в редких случаях пренит образуют на этой стадии частичные и полные псевдоморфозы по первичному плагиоклазу. В отдельных случаях на этой стадии наблюдается замещение новообразованного альбита, псевдоморфно замещающего исходный плагиоклаз, эпидотом и калиевым полевым шпатом. При этом, когда замещающим минералом является эпидот, можно предполагать, что процесс шел на фоне повышающейся температуры системы в температурном интервале экстремальной стадии (т.е. процесс принципиально аналогичен процессу замещения

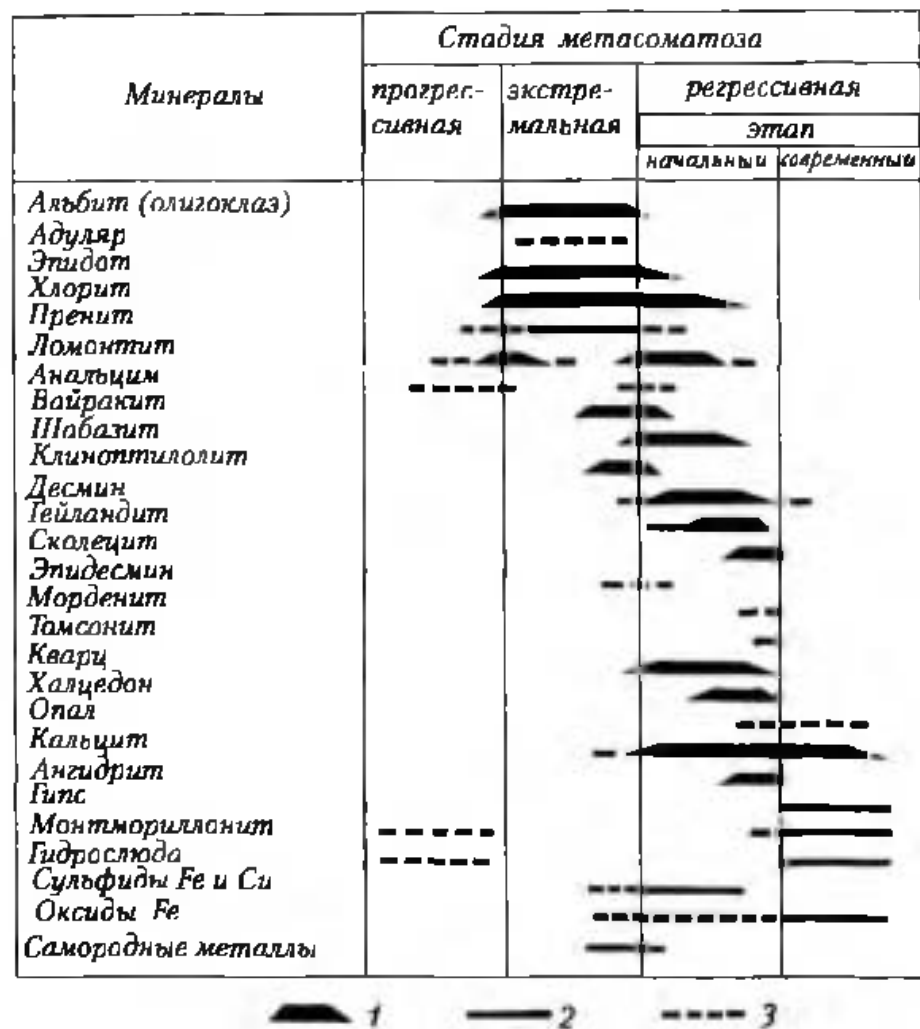


Рис. 2.23. Стадийность вторичного гидротермального минералообразования на Паратунском месторождении
 1 – значительные количества; 2 – постоянные, но малые содержания;
 3 – редкие находки

ломонтита эпидотом). Случай замещения альбита калиевым полевым шпатом, видимо, объясняется локальным повышением активности калия при постоянной температуре. Эпидот, хлорит, редко пренит замещают авгит. По гиперстену, роговой, обманке и ломониту развиваются хлорит и эпидот. Оливин разлагается полностью с образованием хлорита и кальцита. Основная масса породы замещается на этой стадии эпидотом, хлоритом, олигоклазом, кварцем. В пустотах, трещинах и кавернах образуются такие минералы, как эпидот, хлорит, ломонтит, десмин, клиноптилолит, гейландит, шабазит, вайрацит, кварц, кальцит, реже пренит, пирит, халькопирит. Об одновременности образования этих минералов говорят наблюдаемые парагенезисы: Эп + Хл, Эп + Лом, Эп + Кв, Хл + Лом, Лом + Ва, Де + Ка и т.д. На Мутновском месторождении при максимальных температурах формируются также иллиты

(при привносе К) и смешанослойные иллит-монтмориллиниты [Словцов, Москалева, 1989].

Стадия регрессивного метасоматоза протекает на фоне общего понижения температур в недрах месторождения. При этом продуктами замещения реликтов исходного плагиоклаза, а также вторичных эпидота, хлорита, альбита и ломонтита являются кальцит, гидрослюда, смектиты, опал, халцедон, гидроксиды железа. Ряд гидротермальных минералов, образовавшихся в экстремальную стадию гидротермального метасоматоза, неустойчив. Наблюдаются их последующие замещения: Хл → Гс, Эп → Ка, Лом → Ка, Лом → Гм, Вак → Ск, Де → Ск, Ск → Гм, Пт → Ож и др. Поры, каверны, трещины в измененных в предшествующие стадии метасоматоза породах выполняются сколецитом, гейландитом, морденитом, кальцитом, ангидритом, гипсом, кварцем, халцедоном, опалом, смектитами. На современном этапе регрессивной стадии гидротермального метасоматоза, осуществляющегося при температурах, не превышающих 104°C, образуются десмин, кальцит, гидрослюда, смектиты, гипс, опал.

Анализируя взаимоотношения гидротермальных минералов, мож-

но с достаточной уверенностью установить последовательность их выделения на всех стадиях метасоматического процесса на Паратунском месторождении (рис. 2.23). Из приведенного материала следует, что наблюдаемые в настоящее время ассоциации вторичных минералов, содержащие большое число минеральных фаз, являются результатом многостадийного процесса вторичного минералообразования.

Завершая настоящую главу, подчеркнем следующие положения.

В пределах тепловых аномалий в приповерхностных частях земной коры формируется вторичная вертикальная и горизонтальная минеральная зональность. Зональность выражается в смене снизу вверх (по разрезу) и от очага разгрузки к периферии (по простиранию) относительно высокотемпературных вторичных минеральных ассоциаций низкотемпературными.

Мощность отдельных зон и состав преобладающих минеральных ассоциаций зависят в первую очередь от температур и давлений в недрах теплоаномалий. Чем выше эти параметры, тем более мощные и более высокотемпературные зоны фиксируются вблизи земной поверхности. Такая зависимость объясняется тем, что эти же параметры (T , P) определяют основные факторы вторичного минералообразования, т.е. температуру, состав, минерализацию фильтрующихся термальных растворов, их кислотно-щелочные, окислительно-восстановительные свойства, а также уровни, на которых перегретые растворы начинают взаимодействовать с кислородом воздуха. Мощность и положение в пространстве вторичной минеральной зональности контролируется также положением проницаемых зон в пределах конкретных теплоаномалий; минеральная зональность может быть пластовой и трещинной. Состав исходных пород оказывает второстепенное влияние на распределение зон.

Изменение параметров в недрах теплоаномалий приводит к изменениям конфигурации, размеров и температур поверхностных и приповерхностных зон разгрузки термальных растворов. Выразителями или воплощениями таких изменений являются вторичные минеральные ассоциации, замещающие первичные породы полностью или их отдельные компоненты, а также заполняющие свободные пространства в исходных породах. Выделяются прогрессивная, экстремальная и регрессивная стадии вторичного минералообразования. Эти стадии соответствуют разным этапам жизни гидротермальных систем, включающим нарастание температурных градиентов и первичный прогрев вмещающих толщ, достижение системой максимальных характеристик и затухание процесса. Время жизни такой системы может быть более миллиона лет (например, Паратунская геотермальная система на Камчатке). Вторичные минеральные парагенезисы, стабильные в условиях одной из стадий, по мере развития процесса частично или полностью уничтожаются, замещаются обновленным парагенезисом или образуют замещающий комплекс (ассоциацию) с предыдущим или предыдущими парагенезисами. Сформированная таким образом вторичная минеральная ас-

социация может насчитывать до десятка новообразованных минералов. По конкретным компонентам первичной породы (вкрапленники, микролиты, основная масса, свободные пространства и т.п.) образуется свой набор вторичных минералов и минеральных ассоциаций. Первичные и вторичные минералы часто связаны химическим или кристаллохимическим сродством, но могут и резко различаться.

В основе механизма замещения первичных компонентов породы лежит их частичное или полное растворение и частичное или полное разрушение при этом первичных кристаллических решеток минералов. В зависимости от степени и характера разрушения, а также гидрохимических и гидродинамических свойств раствора последующее минералообразование осуществляется различными путями. Это может быть диффузионное перераспределение компонентов на границе раствор-минерал (пример – альбитизация или ломонтитизация основного плагиоклаза), кристаллизация новообразованных фаз из гидрогелей (пример – формирование комплекса гидроксидов железа и смектита на основе гидратированных оливина или гиперстена), заполнение свободных пространств фазами, выпавшими из раствора, и другие способы.

Растворение, разрушение первичных компонентов, как правило, начинается по направлениям их ослабленных частей – дефектам структуры, двойниковым швам, зонам роста, межзерновым границам и т.п. Характерные формы новообразований – псевдоморфозы, сохраняющие очертания первичного кристалла, а также пламе-, веретено-, веерообразные новообразования вдоль ослабленных зон. Собственные хорошо образованные кристаллы новообразований наблюдаются только в пределах свободных пространств и образуются при росте минерала из раствора.

Отличительной особенностью вторичных гидротермальных минералов является локальное непостоянство их химического состава, физических свойств и других характеристик, приводящие к постепенным (в ограниченном пространстве) изменениям кристаллической структуры и превращению одного минерального вида в другой. Особенно такие превращения характерны для цеолитов и слоистых силикатов.

Особенности вторичного минералообразования в геологических структурах с тектоническими режимами растяжения и/или сжатия

Наиболее интенсивное вторичное минералообразование наблюдается в породах таких геолого-тектонических образований, в пределах которых градиенты давления, температуры, химизма растворов максимально высоки. В спокойных в тектоническом отношении зонах, на первый план выходят такие факторы, как литостатическое и пластовое давления, нормальные температурные градиенты. На площадях с активным тектоническим режимом большее значение приобретают направленные давления, под действием которых происходят деформации пород, образуются системы трещиноватости (чаще это бывает в зонах растяжения) и складчатости (зоны сжатия). При этом наблюдается не только дробление, истирание, раздавливание, перекристаллизация первичных минералов, но и формирование новообразованных минеральных фаз. О. В. Япаскурт одним из первых акцентировал внимание литологов на важность изучения вторичных изменений пород в зонах пород с повышенной дислоцированностью и сопоставления этих изменений с региональными фоновыми преобразованиями. Он пишет: "...в условиях миеосинклинального тектонического режима бассейнам породообразования свойственны два способа осуществления литогенетических преобразований. Первый способ приводит к наращиванию структурно-минеральных изменений в породах в результате их погружения и нарастания литостатических давлений и температур; второй – порождает локально наложенные изменения динамотермальной природы на этапах тектонических активизаций и дислокаций. Оба процесса тесно взаимосвязаны пространственно и, по-видимому, генетически, представляя собой элементы единой флюидно-породной системы, развивавшейся непрерывно-прерывисто" [Япаскурт, 1992, стр. 178–179].

Несколько иная точка зрения высказывалась ранее А. А. Маракушевым [1986]. Согласно А. А. Маракушеву, первая группа процессов контролирует "собственно" литогенез¹, а вторая – метаморфизм пород. А. А. Маракушев разделяет действие этих двух процессов во времени, считая, что они отвечают разным стадиям формирования геосинклинальных поясов: литогенез – геосинклинальной стадии накопления отложений при погружении их на глубину; метаморфизм – последующим стадиям деформации геосинклинальных отложений и орогенического воздымания складчатых поясов, которое сопровождается подъемом ювенильных метаморфизирующих флюидов и геотизотерм.

А. А. Маракушев показывает, что при литогенезе аутигенное минералообразование происходит в относительно закрытой природной системе, характеризующейся примерно одинаковым давлением на породы и заключенный в ней поровый раствор. В таких условиях дегидратация первичных минералов затруднена, происходит не полностью, что приводит к совместному сосуществованию водных и безводных фаз и развитию гидрослюд. При метаморфизме минералообразующая система открыта, фильтрующиеся растворы имеют повышенную минерализацию и обладают высоким парциальным давлением. Такие условия для развития процессов дегидратации первичных минералов более благоприятны и они протекают при меньших температурах. В результате при метаморфизме образование устойчивых безводных минеральных фаз происходит быстрее

¹Под термином литогенез А. А. Маракушев [1986] понимает: "...формирование и последующее преобразование осадков в осадочные горные породы при их погружении на глубину, в процессе накопления осадочных толщ, в обстановке возрастания температуры (в меру нормального геотермического градиента) и давления" (стр. 103)

и на меньших, чем при катагенезе, глубинах [Маракушев, 1986].

В областях низких температур и давлений образующиеся при литогенезе и метаморфизме вторичные минеральные парагенезисы и сами измененные породы могут быть настолько похожими, что как пишет А.А. Маракушев: "Они различаются только по условиям залегания, — в связи с чем их природа устанавливается часто только путем тщательного геологического картирования конкретных толщ" (там же, стр. 107).

Очень большая работа в области исследования закономерностей катагенетических процессов в нестабильных тектонических обстановках проведена В.Т. Лукьяновой, которая приходит к выводу о том, что: "интенсивность катагенеза осадочных формаций орогенных областей гораздо больше зависит от типа тектонических структур, в которых участвуют осадочные толщи, чем от возраста и глубины их погружения". И далее: "интенсивность катагенеза осадочных формаций возрастает в областях активных тектонических движений и увеличения теплового потока во всех стратиграфических комплексах независимо от глубины их погружения. В геоструктурах с активным тектоническим режимом вертикальная катагенетическая зональность "сжимается" (уменьшается мощность отдельных зон), степень катагенеза разновозрастных пород увеличивается по сравнению с менее активизированными областями и структурами. Зоны раннего катагенеза в зональности часто исчезают" [Лукьянова, 1995, с. 155].

Роль стрессовых напряжений в процессе образования и существования вторичных минералов

Когда и на каком этапе развития геоструктуры происходит нарастание степени преобразования исходной осадочной породы? Действительно ли, что для такого нарастания необходимо раскрытие структуры, увеличение ее тепловых характеристик и присутствие высокоминерализованных нагретых растворов? Ответить на эти вопросы, работая с древними или относительно древними измененными толщами пород, прошедших длительную и сложную историю геологического развития, практически невозможно. Мы попытались выяснить это на примере в высокой степени измененной (развитие хлорит-слюдистого вторичного минерального парагенезиса) толщи осадочных пород неогенового возраста, геологическая история которой достаточна ясна.

Объектом исследования послужила разломная зона долины реки Красная на севере Вьетнама. Эта зона, протяженностью — 1000 км от Тибета до залива Бак Бо, является важной геологической границей, отделяющей Индокитай от Южного Китая. Формирование ее началось в конце мезозоя и было заключительным этапом образования линейных структур растяжения, заложенных в пределах северного Вьетнама в позднефанерозойское время. Раскрытие структур происходило в результате действия разнонаправленных давлений, возникавших при движении Индийского субконтинента к СВ или ССВ в сторону Тибета (Евразийской плиты), с одной стороны, и Индосинийского полуострова на ЮВ — с другой (рис. 2.24). Сформировавшиеся линейные структуры, по мнению Ю.Г. Гатинского [1986], отвечали всем признакам континентальных рифтов.

Непосредственное раскрытие разломной зоны Красной реки происходило в кайнозойское время. Согласно данным Tran Ngoc Nam [1999], Phung Van Phach and Dui Cong Que [1999] и других исследователей, интенсивность тектонических процессов зависела от расстояния Индийского плато от Евразийского континента и от скорости сближения этих блоков. На первой стадии (35–17 млн лет назад), когда Индийское плато было еще относительно далеко, максимальное давление на Индосинийский п-ов оказывалось в направлении с СЗ на ЮВ. Направление смещения вдоль разломов было левосторонним. На этой стадии шло расширение структуры с последовательным погружением фундамента по системам крутых сбросов к центру (рис. 2.25).

На второй стадии (5–7 млн лет назад) при сближении Индийского плато оказывало большее давление на Китай, двигая его с востока на запад. В соответствии с этим направление давления на Индокитай изменилось от СЗ–ЮВ на СВ–ЮЗ, направление смещения вдоль разломов стало правосторонним (рис. 2.26). В среднем и позднем миоцене это привело к сжатию осадков, заполняющих разломную зону, их воздыманию, складкообразованию и появлению серии узких складчатых поясов вдоль разломной зоны Красной реки. В результате образовалась складчатая структура сжатия и произошло значительное сокращение мощности разреза (рис. 2.27).

Согласно P.Tarponier с соавторами [1995], левостороннее смещение в зоне Красной реки прекратилось 17 млн лет назад, а региональная инверсия движения складчатости и воздымание осадков произошли около 5 млн лет назад.

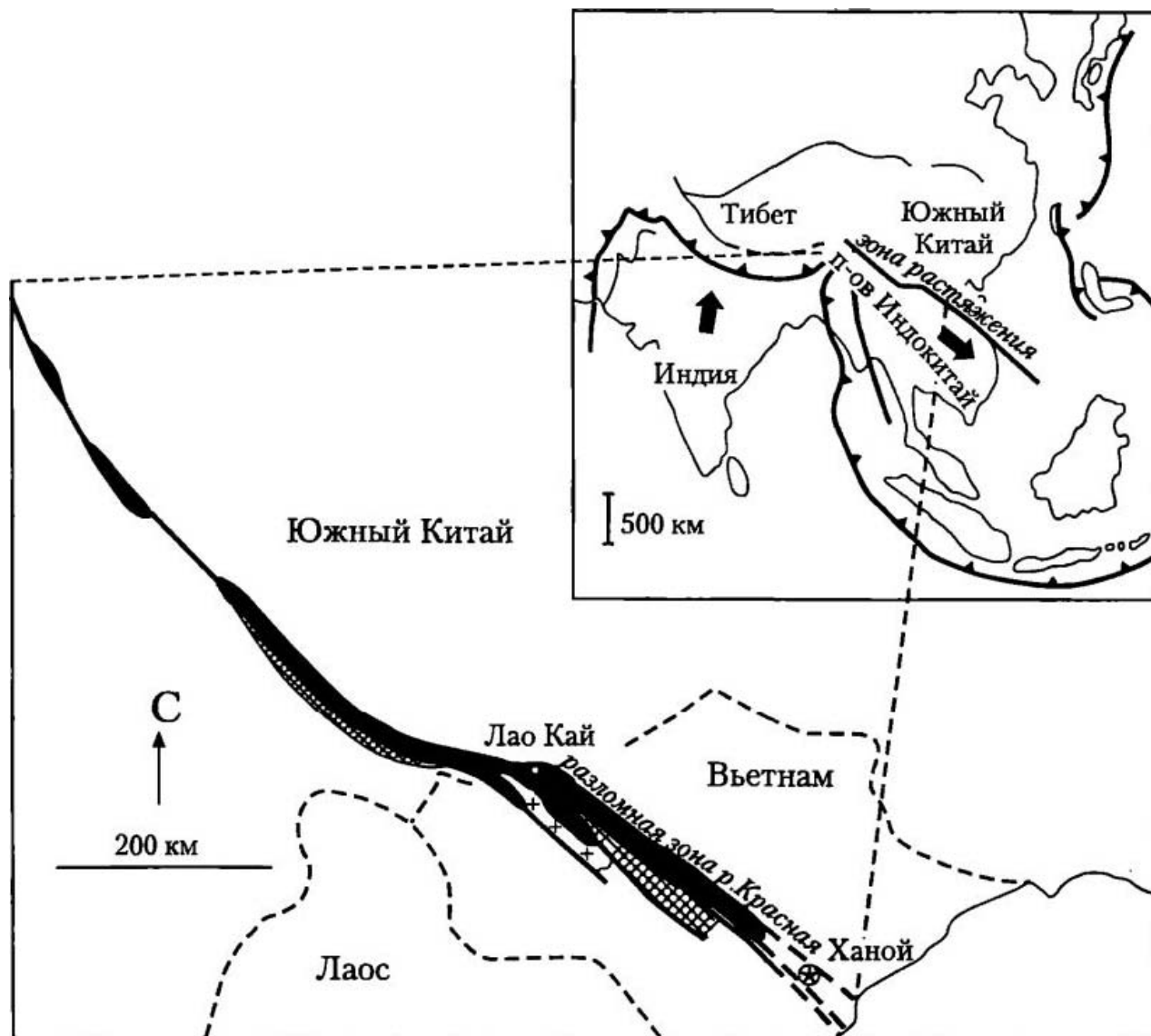


Рис. 2.24. Линейная структура растяжения – геологическая граница, отделяющая Южный Китай от Индокитая [Tran Ngoc Nam, 1999]

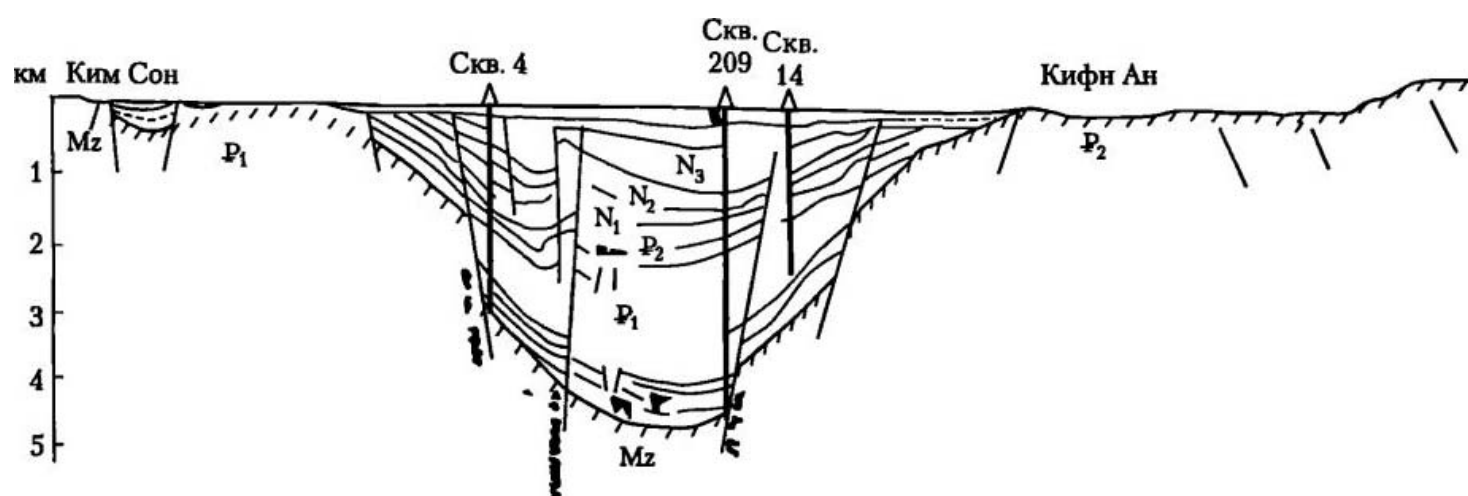


Рис. 2.25. Фундамент Ханойского трога, опущенный по системе крутых сбросов [Le Viet Trieu, 1996]

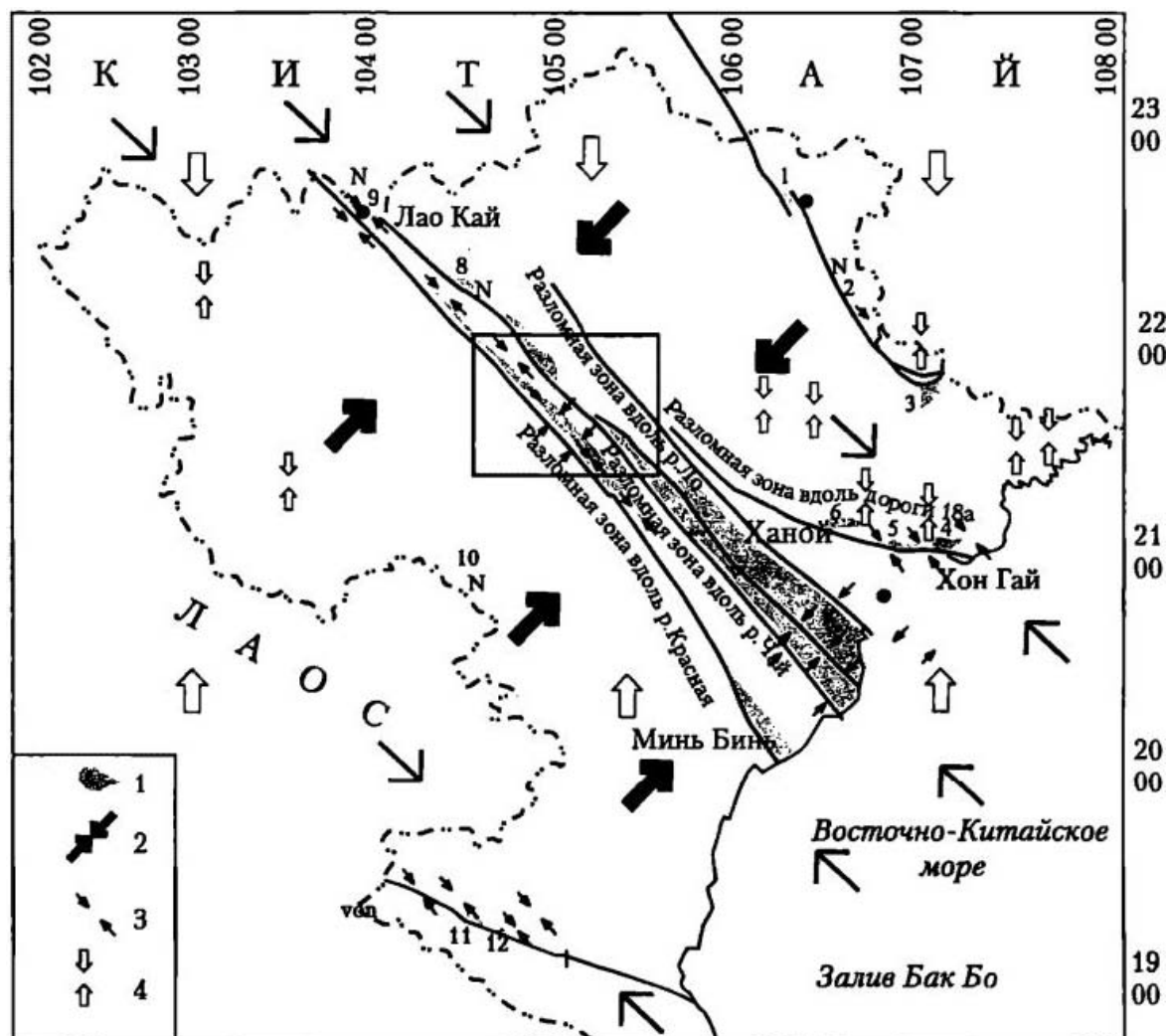


Рис. 2.26. Схема тектонической активности Северного Вьетнама в позднем кайнозое [Phung Van Phach, Dui Cong Que, 1999]

1 – отложения миоценового возраста; 2 – позднмиоценовое тектоническое сжатие в направлении с северо-востока на юго-запад; 3 – раннеплиоценовое тектоническое сжатие в направлении с северо-запада на юго-восток; 4 – плиоцен-четвертичное тектоническое сжатие в направлении с севера на юг

Как полагают Phung Van Phach и Dui Cong Que [1999] тектоническая активность региона наблюдается и в плиоцен-четвертичное время, в течение которого продолжается воздымание некоторых площадей, и обновление лево- и правосторонних сколов. Однако в это время тектонические движения больше связаны с особенностями внутренней структуры Индокитайско-Южнокитайской зоны, а не с глобальными перемещениями плит.

Как видно из рис. 2.25, в поперечном сечении складчатая зона Красной реки имеет облик относительно узкой троговой структуры, ограниченной в бортовых участках крупными разломами. Глубина наиболее погруженной части структуры – около 5 км (некоторые исследователи приводят цифру 7 км). В самой глубокой части скважинами вскрыты породы позднего мезозоя. В целом же

трог заполнен кайнозойскими отложениями, подразделенными на ряд формаций (рис. 2.28). Ниже приводится их краткое описание.

Эоцен–олигоцен, формация Фу-Тьен ($P_{2,3pt}$)

Нижняя часть – черные аргиллиты, чередующиеся с брекчиевидным конгломертом, песчаниками и алевритами коричнево-красного цвета. Верхняя часть – конгломераты, брекчиевидные конгломераты, гравелиты с линзами алеврито-аргиллитов, несортированных пород и аргиллитов. Породы имеют красный, красно-коричневый цвет, иногда черный, красновато-черный. Состав обломков конгломератов: метаморфические породы, кварциты, алевролиты, риолиты. Матрикс состоит из перетертых обломков глинистых, серицитовых, песчано-алевритовых пород. В породе наблюдается множество зеркал скольжения. Мощность 220–400 м.

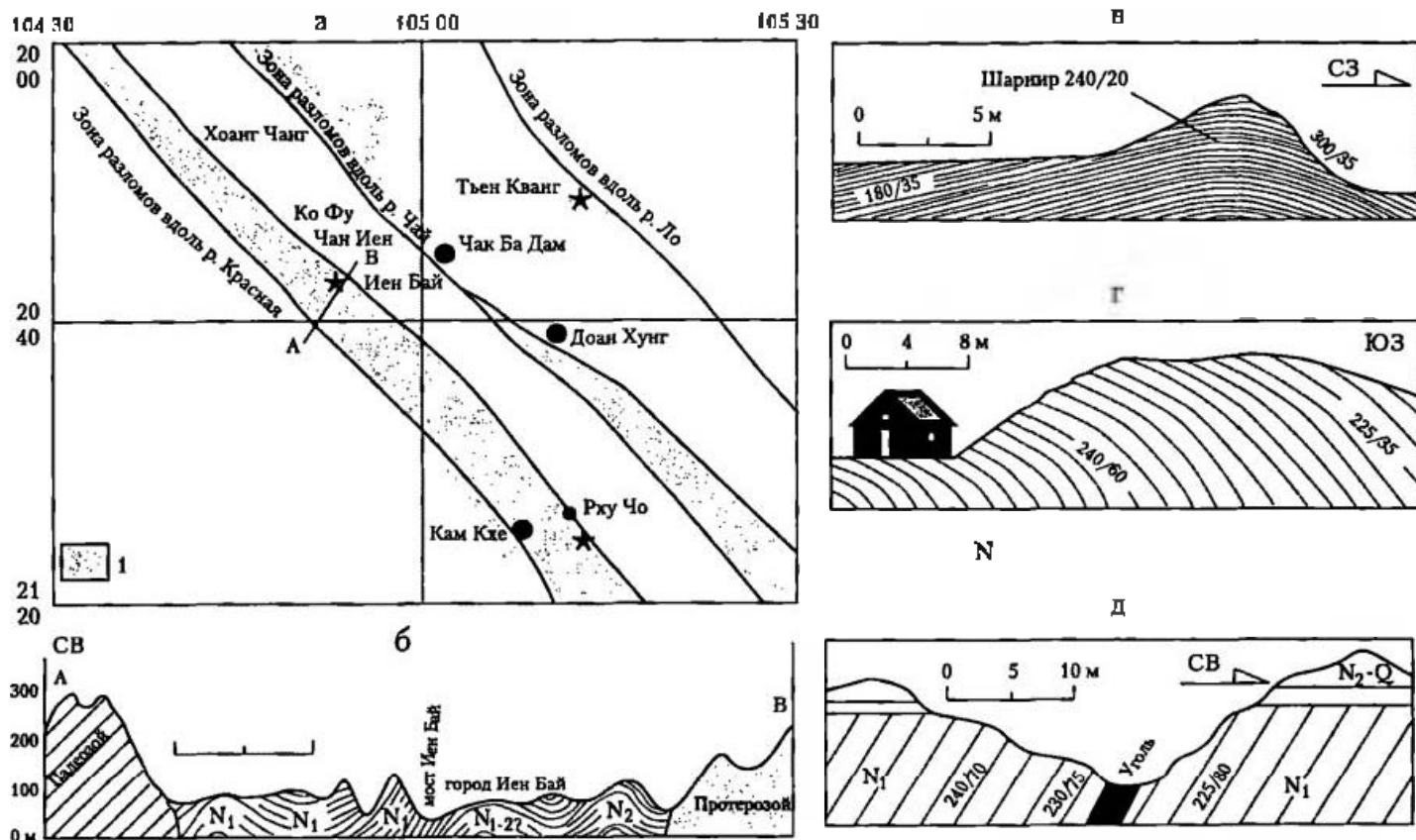


Рис. 2.27. Серия узких складчатых поясов вдоль разломной зоны Красной реки аблиз г. Иен-Бай и направления складчатости осадочных пород неогенового возраста на конкретных участках [Phung Van Phach, Dui Cong Que, 1999]

а – направления складчатых зон вдоль долин рек Красная, Ло, Чай; *1* – выходы осадочных пород неогенового возраста; *б* – разрез по линии А–В; *в* – СЗ–ЮВ направление сжатия осадочных пород N_1 возраста аблиз местности Чан Иен; *г* – СЗ–ЮВ направление сжатия осадочных пород $N_{1,2}$ возраста аблиз местности Ко Фу; *д* – наклонное залегание осадочных пород и углистых отложений N_1 возраста аблиз местности Хоанг Чанг перекрывается горизонтальным залеганием пород N_2 –Q возраста

Олигоцен. Формация Динь Као (P_{3dc})

Черные, иногда коричневые аргиллиты. Чередуются с линзами брекчиевидного конгломерата, гравелитов, песчаников темно-серого цвета, алевроитов. Аргиллиты сильно рассланцованы, местами сильно трещиноваты. Породы, как и предыдущей свиты, сильно нарушены. Мощность 140 м.

Олигоцен–миоцен. Формация Тхиуа Ань (P_3-N_{1ta}).

Грубо-среднезернистый песчаник с конгломератами, гравелитами брекчиевидными в нижней части, чередуются с алевроитами и глинами толстослоистого строения. Породы имеют светло-серый, темно-серый, коричнево-серый цвета. Грубые породы имеют плохо выраженную косую слоистость. В прогибе Донг-Куанг имеется известняковый конгломерат. Тонкие породы толстослоистые, параллельнослоистые. Состав: граувакковый с обломками известняка, кварцитов, кремнистых пород, сланцев, основных и кислых эффузивов. Цемент – карбонат, смектит и сидерит. Мощность 200–1000 м.

Нижний миоцен. Формация Фонт Чау ($N_{1'fc}$).

В центре прогиба нижняя часть разреза состоит из пачек толстослоистых хорошо сортированных песчаников с горизонтальной, волнисто-горизонтальной и разносторонней когдой слоистостью. Верхняя часть состоит из песчано-алеврито-глинистых пачек. Песчаники, алевроиты, глины чередуются в виде слоев тонкого, плитчатого, линзовидного строения, иногда полосчатость волнистая. В основном породы имеют серый, темно-серый, серый с черными лентами, иногда коричнево-серый цвета. В породе встречаются глауконит, сидерит, пирит. Предполагается, что осадконакопление происходило во время морской трансгрессии в мелких лагунах и заливах.

Средний миоцен. Формация Фу Кы ($N_{1'rc}$).

Подразделяется на три подсвиты. Нижняя подсвита: мелко и среднезернистые песчаники хорошо сортированные, со слоями алевроитов горизонтально-параллельной мелкой слоистости. Верхняя часть сложена в основном аргиллитами (80%) массивными, содержащими уголь, чередующимися со слоями песчаников. Песчаники имеют горизонтальную слоистость.

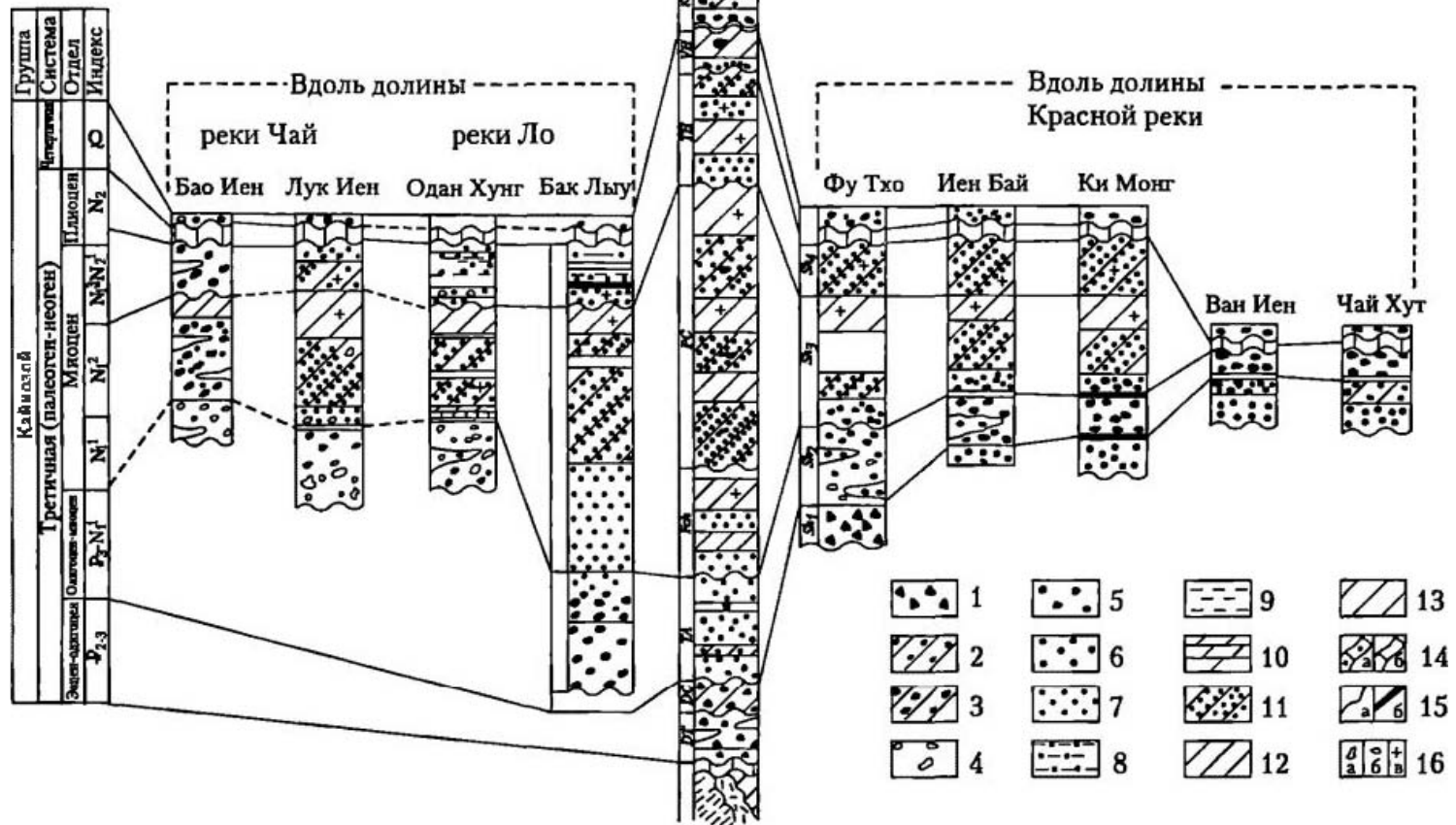


Рис. 2.28. Корреляционная схема кайнозойских отложений трога Красной реки [Le Thi Nghinh et al., 1991]
 1 – валунные брекчии типа олистостром; 2 – песчаники, алевролиты и аргиллиты с участками валунных брекчий; 3 – аргиллиты и алевролиты с участками валунных брекчий; 4 – валунные конгломераты; 5 – конгломераты разногальченые; 6 – гравелиты; 7 – песчаники; 8 – алевролиты; 9 – аргиллиты; 10 – мертели; 11 – переслаивание песчаников, алевролитов и глин; 12 – переслаивание алевролитов и глин; 13 – отложения, содержащие прослои и линзы углей; 14 – крупные несогласия: а – с корой выветривания, б – с эрозией; 15 – несогласия: а – мелкое, б – неясный контакт; 16 – органические остатки: а – пресноводная фауна, б – солоноводная фауна, в – флора

В породе много отпечатков флоры. Цвет серый, светло-серый и темно-серый. Мощность 100-800 м. Средняя подсвита. Нижняя часть сложена среднезернистыми светло-серыми песчаниками, чередующимися с мелко-слоистыми алевролитами, содержащими глауконит. Верхняя часть этой подсвиты – алевролит, аргиллит, содержит уголь и имеет массивную текстуру. Имеются слои песчаника. Мощность 180-300 м.

Верхняя подсвита. Среднезернистые песчаники, алевролит серого, светло-серого цвета, тонкослоистые, неплотно сцементированные. В них много остатков морской фауны, растений и зерен глауконита. В средней части имеются алевролиты, аргиллиты, в некоторых местах и бурый уголь. Волнистая параллельная слоистость чередуется с массивным строением.

Алевролиты, аргиллиты массивной текстуры, крепко сцементированы, чередуются со среднезернистыми песчаниками серого, светло-серого цвета и тонкослоистыми алевролитами. В алевролитах имеются отпечатки солоноватоводной фауны. Порода содержит множество слоев угля, особенно в Кьен-Шдонг Тьен Хай. Имеются

сидерит, пирит и глауконит в большом количестве. Мощность 2000 м. Предполагаются три морских трансгрессии с осадконакоплением в болотных условиях.

Верхний миоцен – плиоцен. Формация Тьен Хонг ($N_1^3 - N_2^{1th}$).

Подразделяется на две подсвиты.

Нижняя – грубо- и среднезернистый песчаник с линзами гравелитов, аргиллитов и алевролитов серого, темно-серого цвета со множеством слоев угля. В песчаниках содержится много остатков листьев. Осадки состоят большей частью из грубых пород. В разрезе вблизи моря в породах имеется морская фауна.

Верхняя подсвита – грубый песчаник, содержащий гравий с линзами мелких песчаников, алевролитов и глин с линзами угля. Породы менее плотные, плохо сцементированные. Глины светло-серого цвета массивного строения, содержат реликты флоры. Верхняя часть – мелкозернистый песчаник сероватого до темного цвета. Породы хорошо сортированы, чередуются с параллельно-слоистыми алевролитами и аргиллитами.

Предполагается, что нижняя подсыта накапливалась в морских условиях на начальной стадии трансгрессии, а верхняя – в болотистой дельте.

Плиоцен. Формация Винь Бао ($N_2^{2-3}vb$).

Алевриты тонкослоистые зеленовато-желтого цвета с прослоями хорошо сортированных и окатанных песчаников. В породе встречаются фораминиферы и др. виды морской фауны. Мощность 100–300 м.

Предполагается глубокая, на весь прогиб, трансгрессия моря. Осадконакопление происходило в морских условиях.

Изложенный выше фактический материал, свидетельствует о том, что разломная зона р. Красной испытала два периода в своем развитии.

Первый период характеризуется формированием структуры растяжения, которая начала закладываться в самом конце мезозоя и развивалась до плиоценового возраста. Расширение структуры шло с последовательным погружением фундамента по системам крутых сбросов к центру. В самой глубокой (около 5 км) части образовавшейся троговой долины накапливались осадки эоцен-олигоценного возраста, а по бортам структуры – миоцен-плиоценового. Накопление осадков происходило в несколько этапов, характеризовавшихся незначительными морскими трансгрессиями. Условия осадконакопления были мелководно-морские, прибрежно-морские, прибрежно-болотные. Возраст осадков датируется по многочисленным отпечаткам растений и присутствию морской мелководной фауны.

Во втором периоде (в конце миоцена и в плиоцене) произошла смена направления давления на сформировавшуюся структуру растяжения, что привело к сжатию накопившихся в ней осадков, их воздыманию, складкообразованию и появлению серии узких складчатых поясов. В результате образовалась складчатая структура сжатия и произошло значительное сокращение мощности разреза (по данным Tran Ngoc Nam [1999], результирующий разрез может быть короче первоначального от 1,5 до 2,2 раз).

Следовательно, формирование вторичных минералов могло происходить как благодаря диакатагенетическим изменениям осадков при их погружении (главенствовал период расширения структуры), так и вследствие изменения параметров минералообразования при воздымании осадков и складкообразовании (период сжатия структуры). Для детального исследования вторичной минерализации был выбран разрез вблизи города Иен-Бай (рис. 2.29). Основная часть разреза (образцы V-1–V-5, V-11, V-12) отбирались от моста Иен-Бай и далее к СВ (см. рис. 2.27б). Недо-

стающая часть разреза добиралась при описании пород, расположенных на ЮЗ от моста Иен-Бай. Пробы V-14 и V-15 были отобраны вблизи р. Ло (разрез Бак-Льу). Мощность разреза > 1650 м (см. рис. 2.29а). В низах разреза на мощной, более чем километровой толще валуников (толща Ia), обнаженных только в своей верхней части, залегают слои конгломератов и гравелитов, содержащих линзы углей (нижняя часть толщи Ib). В обломках конгломератов встречаются гальки кварцитов, кремнистых пород, основных и кислых эффузивов, известняков, сланцев. Слои конгломератов чередуются с толстослоистыми песчаниками, алевритами и реже глинами. Цвет пород серый с беловатым, коричневатым или темным оттенками. Мощность пачки – около 300 м. Накопление толщи происходило на границе олигоцена и миоцена.

Выше количество прослоев песчаников, алевритов и аргиллитов увеличивается, и постепенно толща приобретает черты все более и более тонкополосчатого строения. Песчаники становятся мелко- и среднезернистыми, увеличивается количество алевритового и аргиллитового материала. В средней части разреза присутствуют многочисленные пласты углей. Выделяется несколько ритмов в осадкообразовании, каждый ритм начинается с более грубого материала и заканчивается более тонким (верхняя часть толщи Ib и толщи II, III). Возрастной интервал накопления толщ – от нижнего до верхнего миоцена. Мощность – более 1000 м.

Разрез венчают тонкослоистые алевриты зеленовато-желтого цвета с прослоями хорошо сортированных и хорошо окатанных песчаников. Возраст этой толщи (IV) условно относят к плиоцену. Мощность – от 50 до 350 м.

Все формирующие разрез породы смяты в некрутые складки с простираем от 180 до 300° и углами падения от 30 до 80° (см. рис. 2.27в–д). Породы толщ II, III, IV плотно сцементированы. Они перекрыты залегающими горизонтально, недислоцированными или слабо дислоцированными четвертичными породами.

По составу песчано-глинистые породы всего разреза близки и представлены в основном аркозами. Главным компонентом пород является кварц, в подчиненном количестве наблюдаются полевые шпаты (как натриевые, так и калиевые), биотит. В песчаниках отмечаются редкие обломки кварцитов и кислых эффузивов.

Особенностью разреза является его сильное наложенное изменение, особенно интенсивно затронувшее породы выделяемых пачек II–IV (см. рис. 2.29а). Цемент нижней грубозернистой пачки

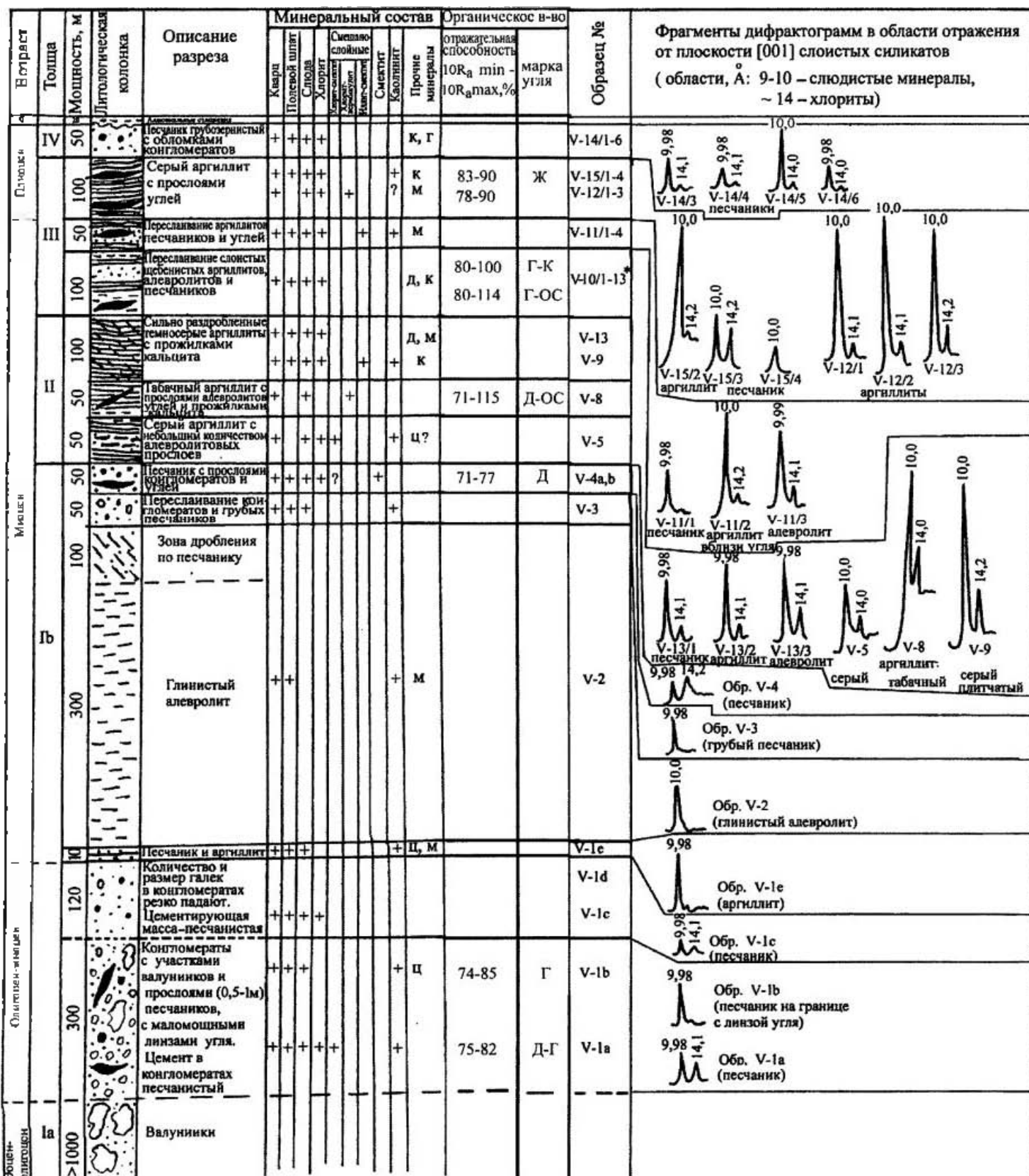
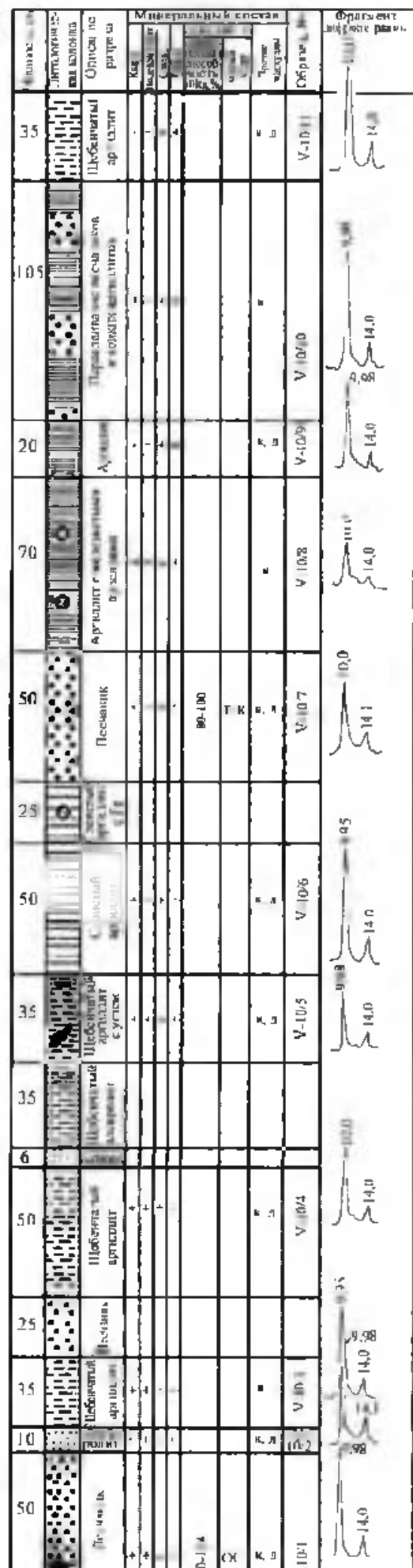


Рис. 2.29 (окончание)



подвержен изменению слабее. Вся глинистая часть цемента песчаников, алевролитов и полностью аргиллит превращены в хлоритово-слюдистый агрегат (рис. 2.30, фото шлифов V-12-2 и V-15-2). При замещении аргиллитов около 2/3 первичного смектита превращается в слюду и 1/3 — в Mg-хлорит. Эти соотношения (с некоторыми вариациями) присущи, главным образом, центральной и верхней частям разреза (см. рис. 2.29, фрагменты рентгенограмм). Такие же соотношения сохраняются в замещенном цемента песчаников и алевролитов (см. рис. 2.30, фото шлифов V-12-1, V-13-3, V-11-4, V-14-1). Постоянство соотношения слюдиистой и хлоритовой компонент в замещающем комплексе пород разной размерности особенно хорошо заметно при послойном опробовании небольших фрагментов разреза. На рис. 2.29б представлен послойный (в крест простирания) разрез участка Ко-Фук, общий вид которого дан на рис. 2.27а. Очевидно, что вне зависимости от того, является порода аргиллитом, алевролитом или песчаником, соотношение слюдиистой и хлоритовой компонент во вторичном замещающем комплексе остается постоянным.

Следует особо отметить, что при изменении вмещающих осадочных пород, даже аргиллитов, их глинистая (смектитовая) составляющая полностью исчезает. Из всех проанализированных образцов незначительное количество смектита было отмечено только в цемента песчаника образца V-4а. В очень незначительном количестве и только в единичных образцах присутствуют смешанослойные минералы — хлорит-смектит, хлорит-вермикулит, иллит-смектит. Приуроченности этих минералов к какой либо отдельной зоне разреза не отмечено.

Кроме того, изменяется структура первичного цемента пород. Наблюдается как бы его (цемента) "выжимание". Зерна кварца, полевого шпата и заключенного между ними биотита достаточно плотно прилегают друг к другу, цементирующий их материал приобретает характер пленочного и наблюдается под микроскопом только при больших увеличениях. Отмечается четкая слоистость в направлении распределения частичек новообразованной слюды. У всех первичных минералов заметны признаки твердофазовой перекристаллизации, и в соответствии с этим, во всех наблюдаемых типах осадочных пород проявлены структуры бластеза.

Первичный биотит иногда частично, иногда полностью превращен в Fe-хлорит. Формирование смешанослойных слоистых силикатов также чаще всего отмечается по биотиту. Полевые шпаты

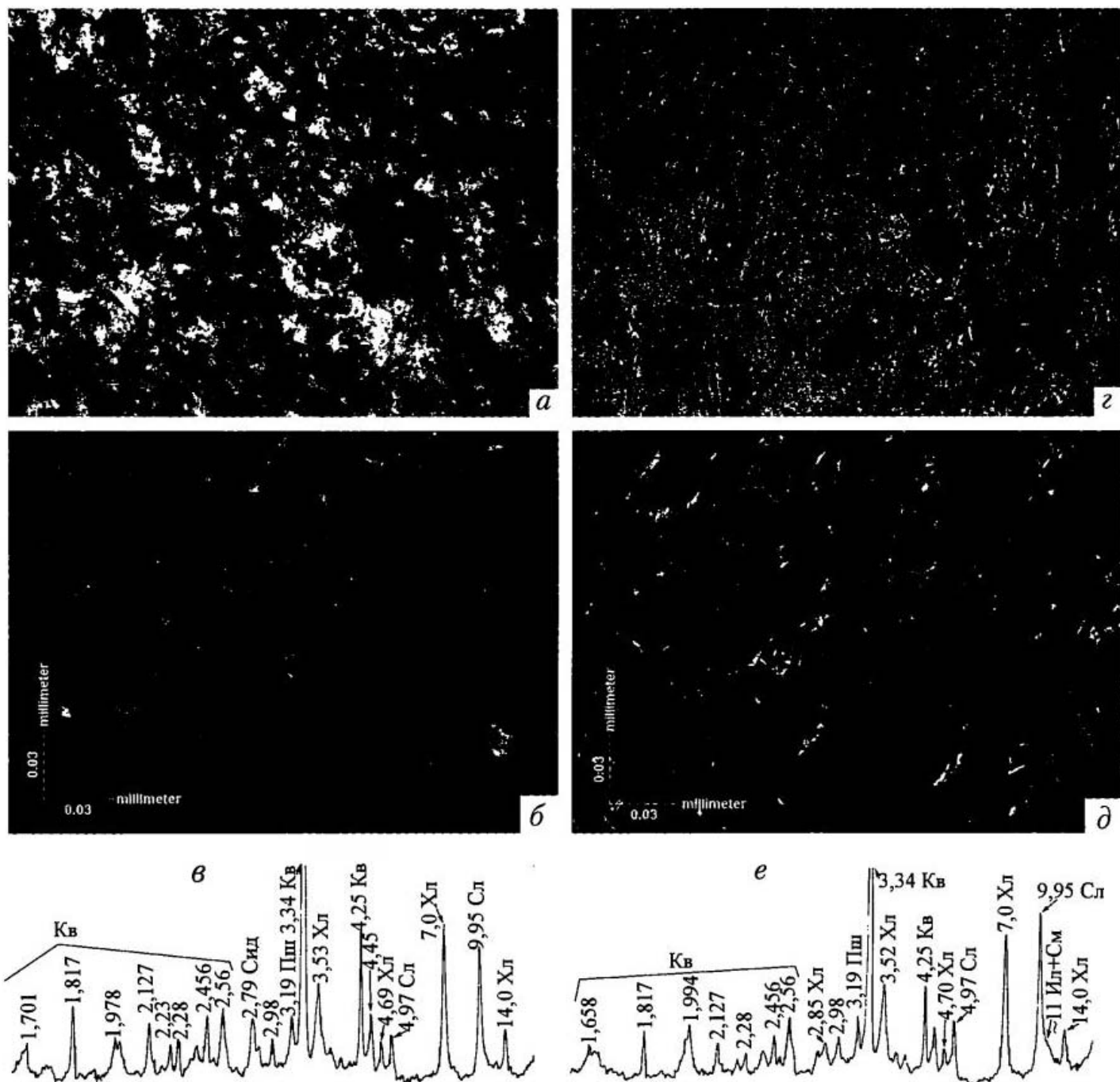


Рис. 2.30. Вещественный состав и структуры разномерных пород разреза вблизи г. Иен-Бай
Здесь и далее: *а, з* – фото шлифа без анализатора, *б, д* – фото шлифа с анализатором, *в, е* – дифрактограмма
валового состава породы

Обр. V-12-2. Аргиллит из верхней части разреза. Структура породы пелитовая. Лейсты хлорита и слюды
распределены беспорядочно. Сметит и смешанослойные минералы отсутствуют

Обр. V-15-2. Аргиллит из верхней части разреза. Структура породы пелитовая. Лейсты хлорита и слюды слабо
ориентированы. Сметит и смешанослойные минералы отсутствуют

частично замещены каолинитом. Каолинит наблюдается иногда в составе цемента (см. рис. 2.30, обр. V-11-4). Зерна кварца в большинстве случаев не изменены, но в местах наибольшего сжатия они деформированы и часто разбиты на блоки, вытянутые в едином направлении. В отдельных случаях видна рекристаллизационная переори-

сталлизация (бластер) зерен кварца и биотита (см. рис. 2.30, обр. V-11-4). При стыковке зерен кварца иногда отмечаются выпукло-вогнутые контакты, характерные для конформных микроструктур, формирующихся, обычно, в результате механического сжатия пород (см. рис. 2.30, обр. V-14-1). Свободных пространств в измененных породах

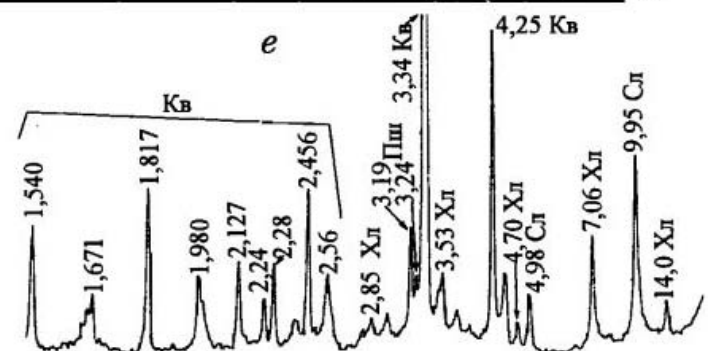
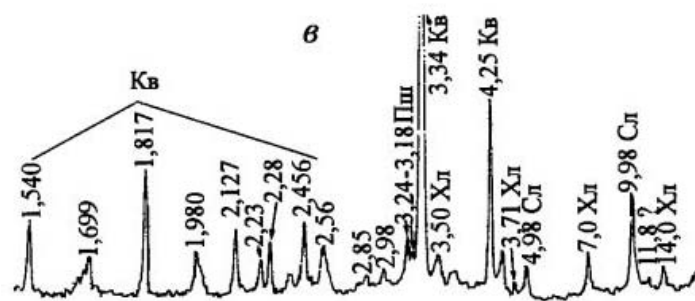
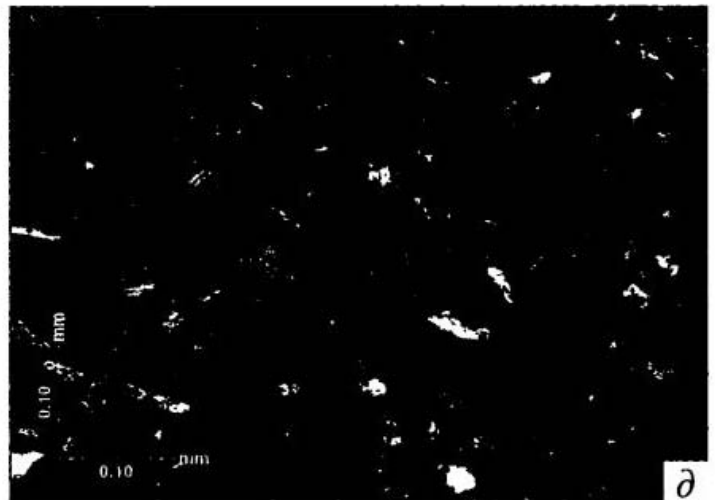
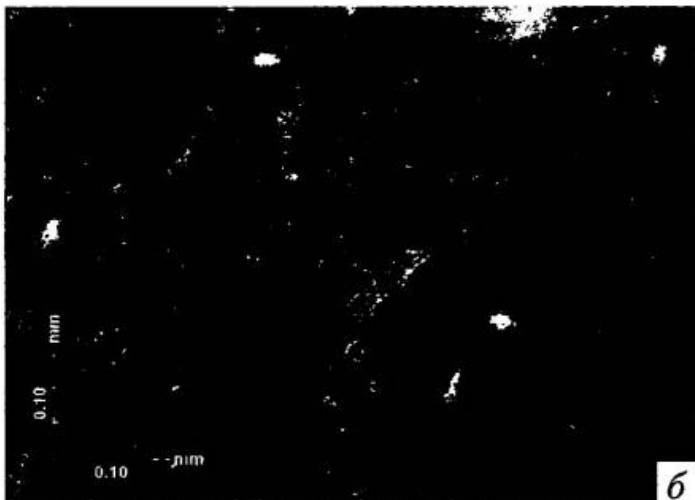
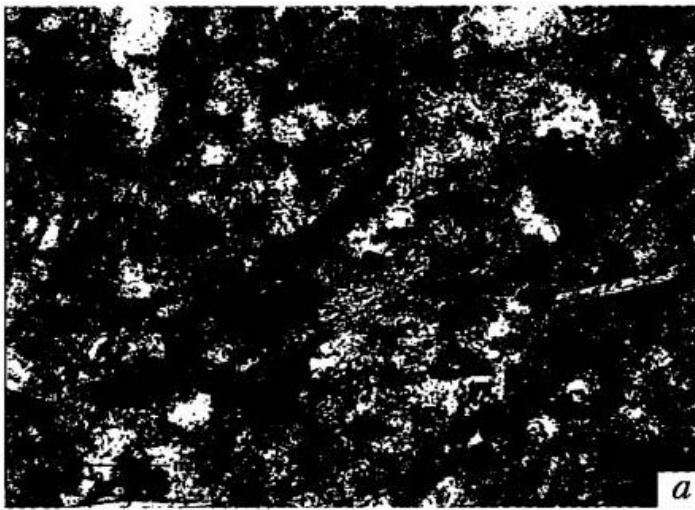


Рис. 2.30 (продолжение)

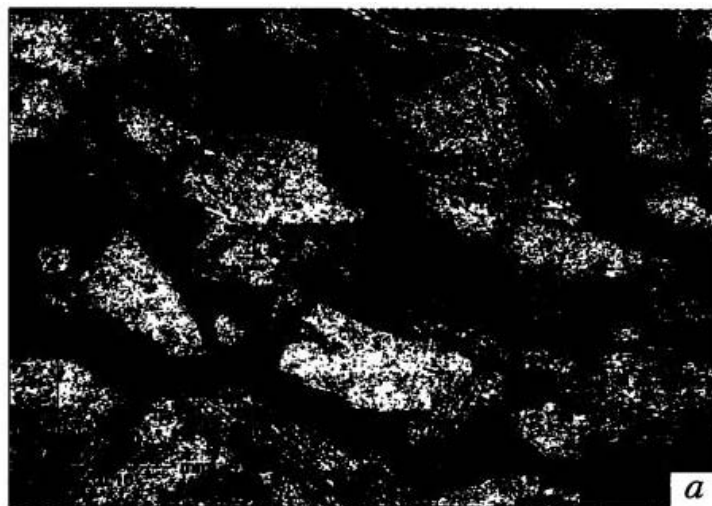
Обр. V-12-1. Алевролит из верхней части разреза. Структура породы алевропелитовая. Лейсты хлорита и слюды слабо ориентированы. На зернах первичных кварца и биотита видны следы перекристаллизации. Сметит и смешанослойные минералы отсутствуют. Обр. V-13-3. Чередование слоев аргиллита и алевролита в центральной части разреза. Структура алевропелитовая. Наблюдается слабая ориентировка лейст слюды, хлорита и угольных частиц (черное). Сметит и смешанослойные минералы отсутствуют.

практически не бывает, но если они есть, то заполнены хлоритом и, в очень редких случаях, хлоритом в ассоциации с зародышевыми зернами эпидота (см. рис. 2.30, обр. V-8). Иногда вся порода, независимо от состава ее компонентов, бывает замещена кальцитом. Кроме того, в незначитель-

ных количествах в замещающем комплексе отмечены метагаллуазит, доломит, гипс, сидерит и, возможно, цеолит.

Таким образом, к особенностям вторичного минерального замещающего комплекса исследуемого разреза можно отнести следующие:

Обр. V-11-4



Обр. V-14-1

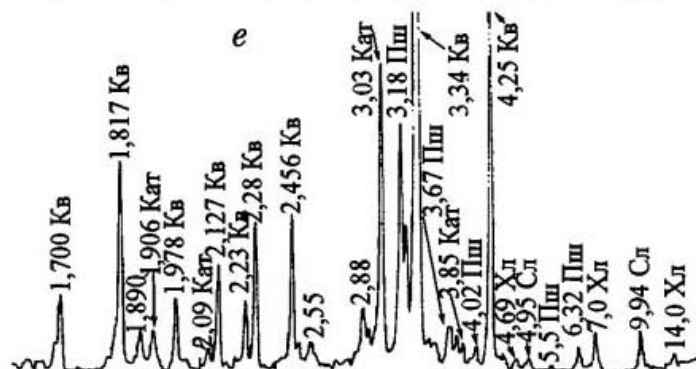
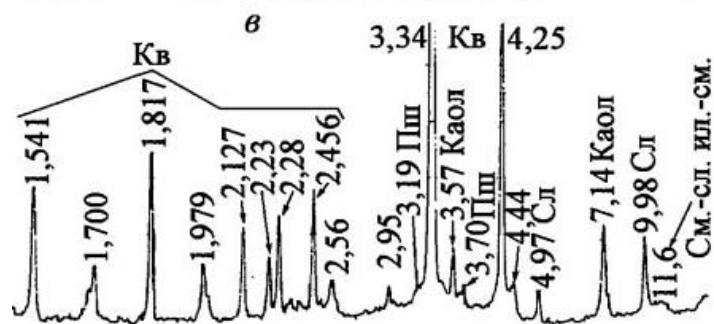
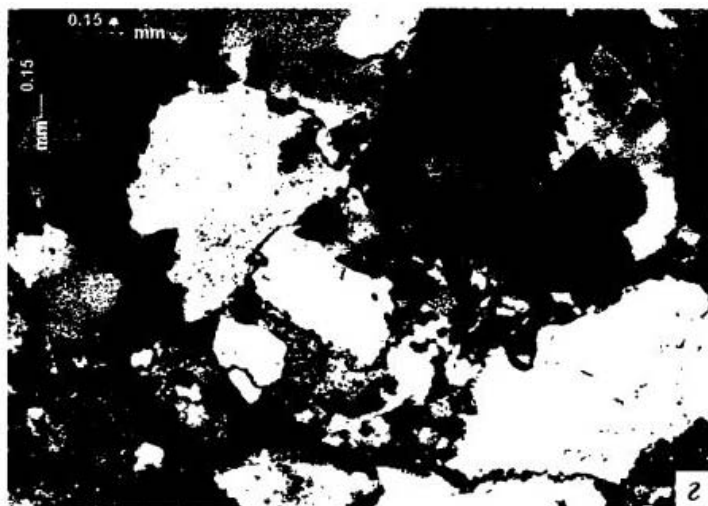


Рис. 2.30 (продолжение)

Обр. V-11-4. Песчаник мелкозернистый из верхней части разреза. Цемент пленочный. По полевому шпату развит каолинит, по биотиту – смешанослойный иллит-сметит. Обр. V-14-1. Песчаник от мелко- до среднезернистого из верхней части разреза. Цемент пленочный. Хорошо видны выпукло-вогнутые сочленения зерен кварца и глубокие трещины, заполняемые цементом

- отсутствие метасоматической зональности;
- развитие слюдисто-хлоритового вторичного замещающего комплекса, отсутствие смектита и спорадическое появление смешанослойных минералов;
- наличие в большинстве типов пород структур перекристаллизации (бластеза);

- присутствие извилисто-петлеобразных и выпукло-вогнутых (конформных) сочленений минералов;
- предельное уплотнение пород;
- наличие струйчатости, ориентированности, вытянутости и распределения составляющих породу минералов.

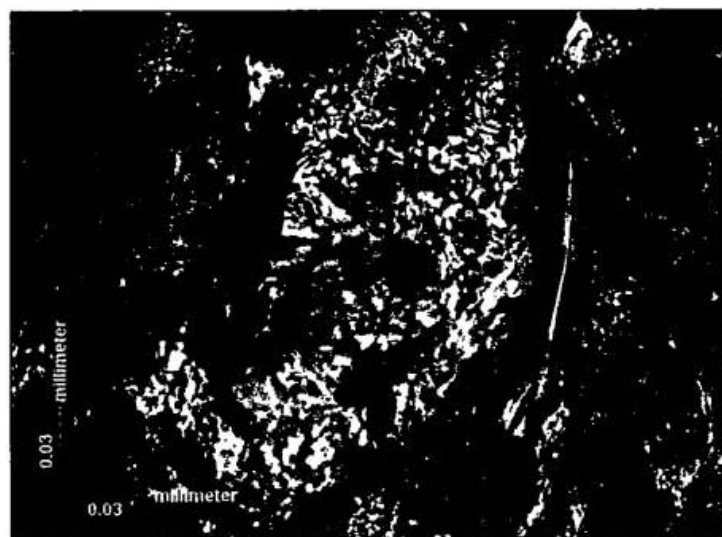


Рис. 2.30 (окончание)

Обр. V-8. Микрокаверна в алевролите, заполненная хлоритом и мельчайшими кристаллами эпидота

Широкое распространение вторичных слюды и хлорита, присутствие структур перекристаллизации, развитие конформных границ между минералами, предельное уплотнение пород – все это признаки глубокой переработки исходных осадочных образований. В условиях нормального геотермического градиента такие изменения достигаются при погружении пород на глубины 5–7 км и более и обычно считаются признаками глубокого катагенеза. Однако отсутствие метасоматической зональности и наличие ориентированных структур в измененных породах свидетельствуют о том, что процесс был более сложным. По-видимому, преобразование исходных пород явилось следствием не только изменения параметров минералообразования при их погружении, но и других причин. История геологического развития рассматриваемой складчатой зоны может объяснить эти причины.

По приводимым в литературе данным, тепловой поток во время заложения разломной зоны р. Красной составлял $\sim 0,1 \text{ Вт/м}^2$. Пересчет этого значения для осадочного чехла на глубине $\sim 5 \text{ км}$ приблизительно отвечает $T \sim 250^\circ\text{C}$. Следовательно, в процессе растяжения структуры и осадконакопления в ней температура и давление, определяющие появление минеральных ассоциаций глубокого катагенеза, отмечались в наиболее глубоких зонах трюга. Вероятно, справедливым будет предположение, что вышележащие горизонты толщи на стадии растяжения структуры были изменены по классической схеме погружения осадков, т. е. от глин до хлоритов через переходные смешанослойные фазы. Последующее сжатие осад-

ков привело к выжиманию воды из структур глин и смешанослойных образований и превращению их в более стойкие в новых условиях хлориты и слюды. Возможно, этому способствовал и сдвиг точки кипения поровых растворов под действием добавочного давления. При этом поля устойчивости таких минералов как хлорит, слюда эпидот могли сдвинуться в сторону более низких температур. В поверхностных и приповерхностных зонах под влиянием стрессовых напряжений были корродированы или частично перекристаллизованы устойчивые первичные минералы. Были образованы структуры выжимания и уплотнения.

Следовательно, формирование вторичных минеральных парагенезисов в данной зоне происходило на протяжении двух этапов. Первый соответствовал этапу растяжения структуры, и за этот период была сформирована обычная катагенетическая зональность измененных осадочных пород. Второй этап соответствовал процессам сжатия. На этом этапе метасоматическая зональность была нарушена, устойчивые при низких давлениях водные минералы поверхностных или приповерхностных зон были замещены на более устойчивые в новых стрессовых условиях безводные или маловодные кристаллические структуры. Разница в глубинных и приповерхностных вторичных минеральных парагенезисах была практически нивелирована. Смешанослойные минералы и смектиты сохранились только в тех участках пород, где давление было минимальным. В частности, экраном для сжатия могли послужить валунники и конгломераты нижних горизонтов. Песчаный или глинистый цемент в них менее изменен, чем вышележащие, однородные по размерности породы – песчаники, алевриты, аргиллиты.

Примечательно поведение органического вещества, захороненного в разных частях разреза. Работами Хоанг Динь Тьен и Ле Тхи Нгинь было показано, что в пределах Ханойской впадины в осадках нижнего миоцена было захоронено только гумусовое органическое вещество, в осадках среднего и верхнего миоцена, помимо преобладающего гумуса, наблюдалось незначительное количество сапропеля. Поэтому логично предположить, что большая часть органического материала при его погружении на глубину во время расширения структуры превращалась в уголь.

Оптическое изучение органического вещества, отобранного по разрезу вблизи г. Иен-Бай (см. рис. 2.29), было проведено И.Е. Стукаловой. Ею показано, что самую меньшую отражательную способность ($R_0 = 71\text{--}85$, соответственно, уголь марок

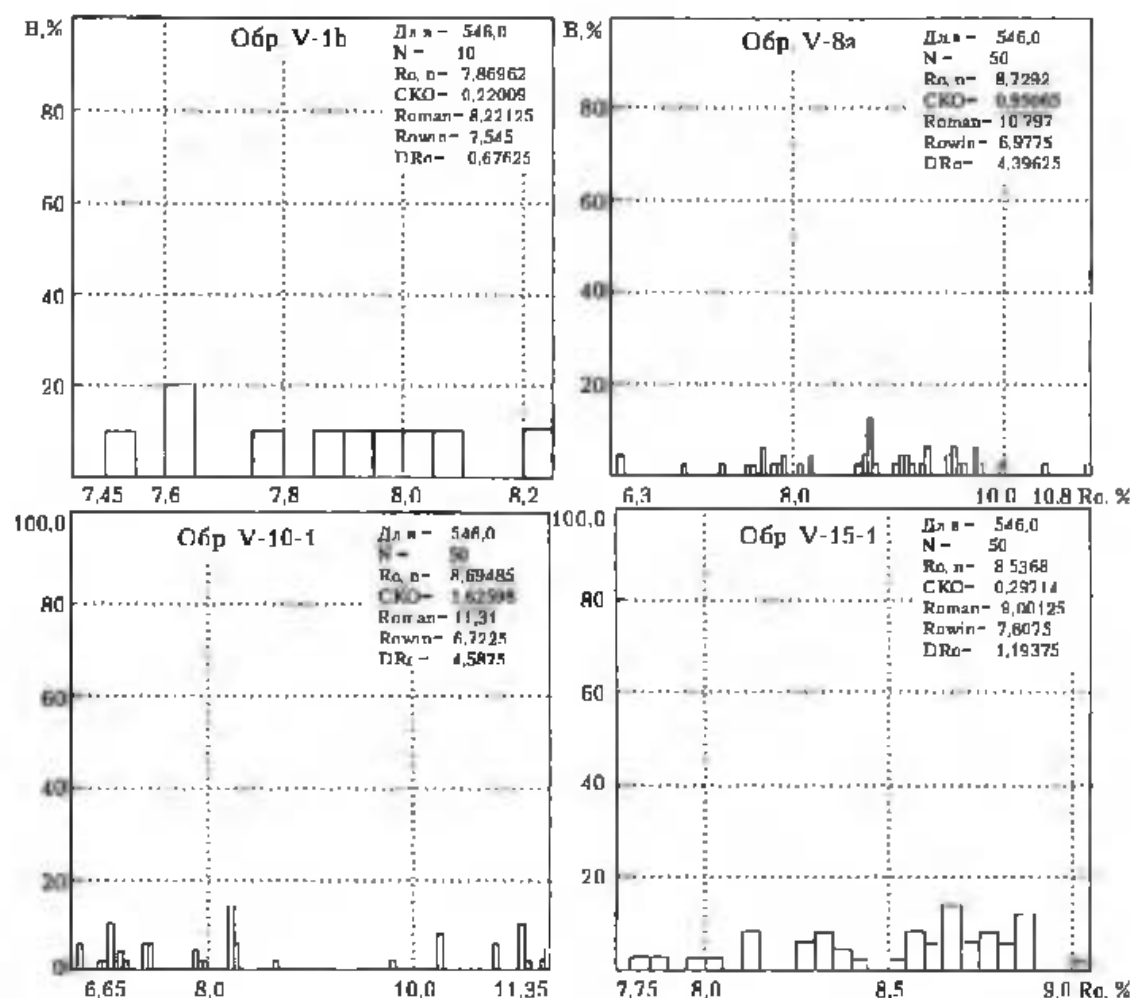


Рис. 2.31. Рефлектограммы замеров величин отражательной способности органического вещества из пород разреза вблизи г. Иен-Бай

Д-Г) имеют гумусовые прослои, заключенные между гальками конгломерата в нижней части разреза (обр. V-1-1, V-1-2, V-4, рис. 2.31). Гумусовое вещество здесь представлено крупными таблитчатой формы обломками витринита, с хорошо видимым клеточным строением и без заметной анизотропии.

Маломощные прослои и отдельные частички органического вещества, заключенные среди сильно дислоцированных песчаников и алевролитов центральной части разреза (обр. V-8, V-10-1, V-10-7), характеризуются очень неровной отражательной способностью, значения которой колеблются в отдельных частичках (R_o – 71–115, уголь марок Г–ОС) (см. рис. 2.31). При этом природа органического материала не ясна, т.к. классических признаков витринита в исследуемых зернах не наблюдалось. Органическое вещество представлено обломками разных размеров и неправильной формы. Обломки минимальных размеров имели максимальную степень отражения.

Мощные пласты органического вещества в верхах разреза (см. рис. 2.31, обр. V-15-1) состоят из крупных обломков гумусовой органики, представленной раздробленными и закрученными кусками

веток. В шлифах наблюдаются витринитовые прожилки в виде веток. Показатели отражения витринита (R_o – 87–90, соответственно, уголь марки Ж).

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в разрезе наблюдается как бы перевернутая схема метаморфизма органического вещества: нижние (глубинные) зоны содержат менее метаморфизованный органический материал, верхние – более метаморфизованный. При этом в сильно дислоцированных участках центральной части разреза степень метаморфизма органического вещества максимальна. Если представить, что весь исходный гумус был превращен в угли, то эта схема выглядит следующим образом: низы разреза содержат длиннопламенные и газовые (Д, Г) угли, в центральной части состав углей колеблется от газовых до отощенно-спекшихся (Г–ОС), в верхней части присутствуют в основном жирные (Ж) угли (см. рис. 2.29а,б).

Геохимические исследования показали, что установленная тенденция, безусловно, сохраняется, но превращения органического вещества являются более сложными. Было исследовано три образца: V-1b – нижняя, V-10-1 – центральная, V-15-1 – верхняя части разреза (табл. 2.12). Максимальное

Результаты геохимического исследования органического вещества разреза пород вблизи г. Иен-Бай

Обр. №	Положение в разрезе	НОП, %	Сорг., %	ХБА, % экстракция	ХБА, % люминесценция	Результаты пиролиза		
						S ₁ , мг/г	S ₂ , мг/г	T _{max} , °C
V-1b	низ	88,0	56,60	0,2100	0,2400	0,35	26,27	462,8
V-10-1	середина	74,3	0,82	0,0485	0,0400	0,15	0,90	450,0
V-15-1	верх	87,5	11,75	0,0119	0,0003	0,11	1,40	539,2

Таблица 2.13

Групповой состав битумов из разных участков разреза вблизи г. Иен-Бай

Обр. №	Положение в разрезе	Углеводороды, %		Смолы, %		Асфальтены, %
		насыщенные	ароматические	бензолные	спирто-бензолные	
V-1b	низ	22,2	21,8	29,0	20,4	6,6
V-10-1	середина	35,8	28,2	17,6	14,0	4,4
V-15-1	верх	25,8	18,2	19,7	20,9	15,4

содержание Сорг. (56,6%) оказалось в образце из нижней части разреза, минимальное (0,82%) – в центральной, сильно дислоцированной зоне, и промежуточное (11,75%) – в верхней. Оказалось, что во всех трех образцах, органогенная часть, помимо угольных составляющих, содержит и битуминозные компоненты. При этом максимальная битуминозность (по отношению к общему содержанию S_{org}) наблюдается в центральной части разреза. Здесь же в групповом составе битумов преобладают насыщенные и ароматические углеводороды, в то время как в образцах из нижней части разреза отмечается высокое содержание смол, а в верхней части широко представлены асфальтены (табл. 2.13).

Пиролиз показал, что во всех случаях значения $S_2 > S_1$, следовательно, везде битум является сингенетичным. Наиболее легко, при наиболее низкой температуре (450°C, см. табл. 2.12), битум экстрагировался из образца центральной части разреза.

Выделенные битумы различаются также по молекулярно-массовому распределению n-алканов (рис. 2.32). В образцах V-1b (нижняя часть разреза) и V-15-1 (верхняя часть разреза) преобладают низко- и среднемолекулярные парафиновые углеводороды состава $n-C_{12}$ – $n-C_{25}$, с максимумами $n-C_{17}$. В центральной части разреза (обр. V-10-1) преобладают средне и высокомолекулярные парафиновые углеводороды состава $n-C_{19}$ – $n-C_{31}$, в распределении n-алканов выделяются два максимума на $n-C_{17}$ и на $n-C_{27}$.

Приведенные данные с очевидностью свидетельствуют о том, что направленность процесса преобразования гумусового органического вещества по всей глубине разреза одинакова – это формирование битума и сосуществование его с угольной составляющей. Преобразование в битум тем более глубоко, чем большим стрессовым напряжениям подвергалась порода, вмещающая органику.

Большое значение имеет также мощность слоев органического вещества: чем она меньше, тем проработка глубже. В нижних частях разреза, благодаря существованию экрана из плотного галечного материала, органическое вещество, вероятно, смогло сохранить ту степень метаморфизма, которую оно достигло при максимальном погружении пород (т.е. марки Д и Г). Последующие стрессовые напряжения при складкообразовании и вздымании осадочных пород могли привести к разрыву связей внутри структуры угля. При этом, по-видимому, могли произойти не только механические разрушения частиц углеродистого вещества, но и сложные преобразования на молекулярном уровне. Метаморфизм углей под действием напряжений пошел не по обычной схеме (от бурых углей через промежуточные стадии к антрациту), а по схеме образования и преобразования битумов (от асфальтовых через промежуточные стадии к антраксолитам и пунгитам). При этом в битумы начало превращаться уже метаморфизованное до марок Д и/или Г гумусовое вещество. Чем меньше частицы органического вещества, тем более полно и заметно этот процесс происходит в описываемых породах.

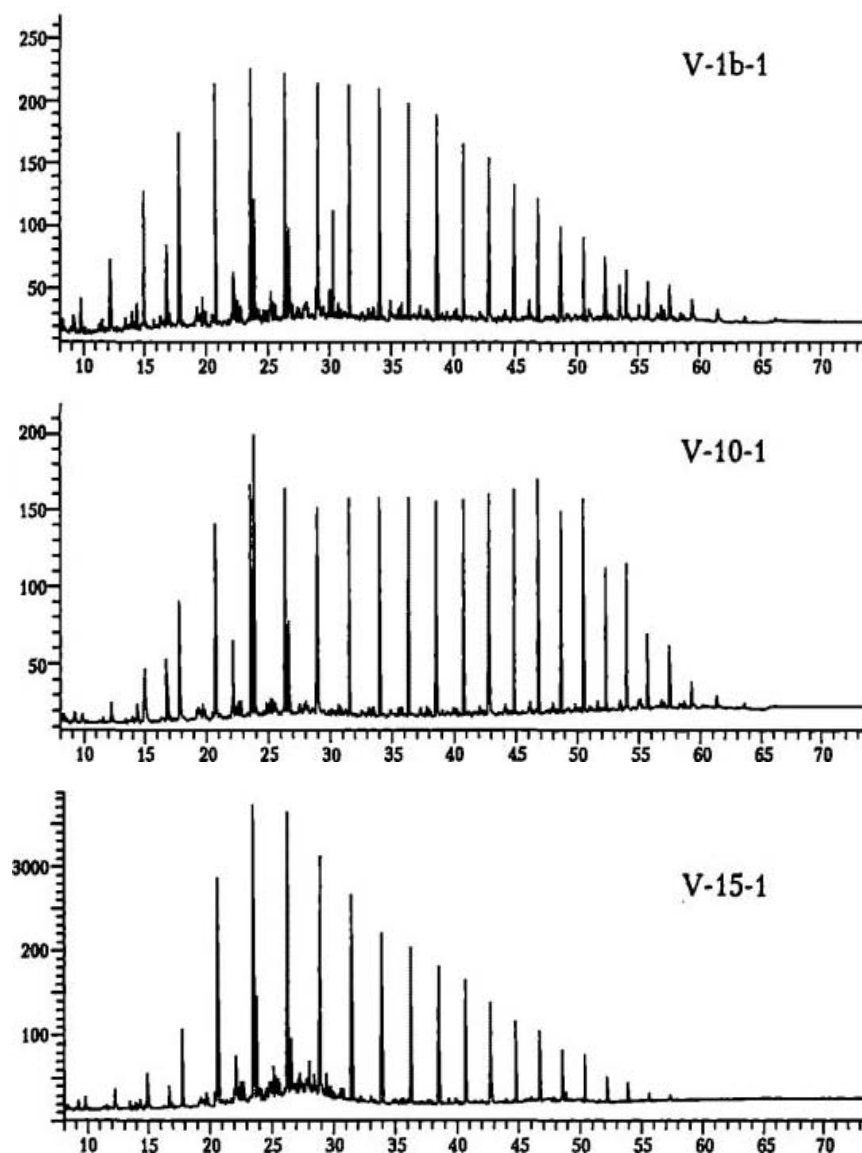


Рис. 2.32. Хроматограммы насыщенной фракции битумов

Еще в конце 60-х – начале 70-х годов XX в. Л. Е. Штеренбергом с соавторами [1968], И. Л. Эттингером с соавторами [1974] и другими исследователями было определено значение процессов диспергирования природных углей под действием тектонических напряжений. Эти авторы показали, что под действием динамических нагрузок в углях первоначально происходит разрыв наиболее слабых связей в боковых цепочках и между углеводородными слоями. При более длительном механическом воздействии начинают разрушаться и жесткие углеродные сетки. Происходят нарушения упорядоченной ароматической части макромолекул, увеличивается количество неупорядоченного углерода в боковых цепочках [Эттингер и др., 1974]. Позднее экспериментальными работами В. П. Царева и Т. И. Сороко [1985] было подтверждено, что под действием статических и динамических нагрузок в органическом веществе происхо-

дит генерация газообразных компонентов, в том числе и углеводородов, в керогенах увеличивается степень карбонизации, в битумоидах возрастает содержание углеводородной фракции. По данным этих авторов, воздействие механических сил ведет к разрушению и разукрупнению сложных углеводородных молекул и появлению менее сложных, но более упорядоченных образований, которые составляют нерастворимую часть органического вещества.

Именно эти процессы мы наблюдаем в исследуемых породах. В зонах максимального сжатия органическое вещество максимально уплотнено и максимально битуминизировано. Оно обогащено легкими углеводородами и спектр, содержащихся в них *n*-алканов и ациклических изопреноидов наиболее широк.

Все это, как показано выше, сопровождается перерождением неорганической составляющей всего разреза, соответствующим стадии глубокого катагенеза.

Таким образом, установлено, что при воздымании молодых осадочных пород, сжатии их в пологие складки и укорачивании при этом мощности разреза в 1,5–2,2 раза, органическая и неорганическая составляющие осадочных пород претерпевают синхронные преобразования, которые для неорганической части более

интенсивны, чем для органической. Эти преобразования накладываются на диа-, катагенетические изменения, которые порода претерпела на более ранних стадиях своего развития.

В результате направленного воздействия стресса осадочные породы приобретают многие черты и особенности, характерные для пород, преобразованных на стадии глубокого катагенеза. К этим особенностям можно отнести следующие: развитие слюдисто-хлоритового вторичного замещающего комплекса, отсутствие смектита и спорадическое появление смешанослойных минералов; наличие в большинстве типов пород структур перекристаллизации (бластеза); присутствие извилисто-петлеобразных и выпукло-вогнутых (конформных) сочленений минералов; предельное уплотнение пород. Однако существуют и отличия. Прежде всего, это отсутствие метасоматической зональности. Под действием стресса из структур

вторичных слоистых силикатов выжимается вода, и такие минералы как хлорит и слюда при повышенных давлениях устойчиво существуют в разрезе на всех глубинах, в том числе и на незначительных. Если в разрезе присутствуют пласты или слои пород, способные противостоять стрессовым напряжениям (например, конгломераты или валунники), то в цементе этих слоев могут сохраняться вторичные минералы низкой степени метаморфизма. При этом в разрезе возникает как бы подобие зональности, но эта зональность фиксирует не прогрессивное изменение параметров минералообразования по мере погружения осадка, а отражает разницу в упругих свойствах вмещающих пород и в связи с этим неравномерное распределение среди них давления. Результатом повышенного направленного давления является также характерная струйчатость, ориентированность, вытянутость в распределении составляющих породу вторичных минералов. Среди минералов-индикаторов воздействия стресса на породы, помимо хлорита и слюды, следует отметить каолинит, развивающийся по полевым шпатам, и кальцит, залечивающий поздние трещины.

Синхронно с неорганической составляющей на действие стресса реагирует органический материал, присутствующий в разрезе в виде пластов, линз, включений. Причем, чем больше мощность пластов, тем более он способен противостоять стрессовым напряжениям и тем меньшие изменения в нем фиксируются. Под воздействием дополнительного направленного давления гумусовое органическое вещество способно преобразовываться не только в угли разных степеней метаморфизма, но и приобретать битуминозность. Материалы настоящего исследования свидетельствуют о том, что под действием стрессовых напряжений в битумы превращаются угли, предварительно метаморфизованные до марок Д и Г. Свойства новообразованных битумов соответствуют свойствам бедных нефтематеринских пород.

Особенности поведения некоторых вторичных минералов в древних геологических структурах при неоднократных стрессовых напряжениях

При исследовании закономерностей постседиментационных изменений органического и минерального вещества осадочных комплексов восточного склона Урала в нижнекарбонных угленосных отложениях Егоршинско-Каменского района был обнаружен редкий минерал — тобелит,

представляющий собой аммониевую слюду, содержащую в межслоевых промежутках, кроме катионов калия (K^+), переменное количество катионов аммония (NH_4^+). Необычный состав и специфическое положение (тобелит частично или полностью замещает вторичные каолинит и пиррофиллит, образовавшиеся ранее и заполняющие трещинные промежутки и другие свободные пространства в породе) позволили отнести к тобелиту, как к минералу-индикатору геологических обстановок минералообразования и потребовали детальных исследований особенностей и условий его формирования.

Первые находки аммониевых гидрослюд были сделаны в Японии среди пиррофиллитовых сланцев и на месторождении фарфорового камня (Yamamoto, 1967 г., Higashi, 1978 г.), а также в Словакии — среди метаморфизованных кристаллических пород, где NH_4 -слюды ассоциируют с бемитом, диаспором, муллитом и хлоритом (Kozas, 1977 г.) (табл. 2.14).

Позднее, после детального изучения структуры и состава [Higashi, 1982], NH_4 -содержащий слюдистый минерал получил название "тобелит", данное по месту одной из первых находок — району Тобе префектуры Ойгидани в Японии, где он был обнаружен в миоценовой гидротермально-измененной андезитовой, обогащенной биотитом, дайке.

В этом местонахождении аммониевая диоктаэдрическая слюда (тобелит) была основным вторичным минералом и ассоциировала с кварцем, графитом и измененным полевым шпатом (фарфоровым камнем).

В дальнейшем находки тобелита были сделаны среди черных сланцев и кремнистых пород, содержащих Zn-Pb-Ag руды, на севере Аляски [Sterne et al., 1982] и в глинистых (в том числе пиррофиллитовых) породах, вмещающих пласты полуантрацитовых и антрацитовых углей [Juster et al., 1987]. Есть сообщения о находках NH_4 -гидрослюды в ассоциации с каолинитом на угольных месторождениях в Китае [Qinfu, Pengfei, 1997].

В настоящее время большое внимание уделяется присутствию тобелита среди нефтесодержащих и нефтематеринских пород в шельфовых зонах Норвежского и Северного морей [Drits et al., 1997] и другие.

Тобелит достаточно легко (в течение 3 суток) синтезируется на основе каолинита и диоксидита при температурах 250–550°C и давлении 1 кбар [Франк-Каменецкий и др., 1974; Шигорова и др., 1981].

Приведенный краткий обзор, прежде всего, указывает на широкий диапазон геологических обстановок, в которых тобелит может встречаться в

Условия нахождения и пути образования тобелита

В природе			
$T, ^\circ\text{C}$	P , кбар	Путь образования	Минеральная ассоциация
150–600	до 3	К-иллит $[\text{KAl}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_4\text{-иллит} + \text{K}^+$	Силлиманит
		Каолинит $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4] + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{-иллит} + \text{H}_2\text{O}$	Андалузит
		Пирофиллит $[\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{-иллит} + \text{кварц}$	Бемит Диапор Муллит Хлорит Графит Антрацит
В эксперименте			
$T, ^\circ\text{C}$	P , кбар	Время, Сутки	Исходные Компоненты
250–600	1	3	Каолинит, дикиит, раствор аммиака, в присутствии NH_4OH , NH_4Cl , KCl

природе. Обращает на себя внимание и разнообразие сопутствующих тобелиту минеральных ассоциаций, которые не всегда являются типичными для условий относительно низкотемпературного минералообразования (см. табл. 2.14). Кроме того, очевидно, что присутствие NH_4 в новообразованном минерале является следствием высокого содержания органического вещества во вмещающих породах, поровых и фильтрующихся растворах.

В пределах Егоршино-Каменского района тобелит-содержащие угленосные отложения изучены фрагментарно: из-за сложной тектоники нет полных разрезов. В основании разрезов выделяются нерасчлененные позднедевонские и раннекаменноугольные вулканогенные и терригенно-карбонатные осадки ($D_3\text{fm}-C_1t$), на которых с размывом и угловым несогласием залегают раннекарбонные угленосные отложения (C_1t-v). Угленосные отложения в раннем карбоне накапливались в аллювиально-озерных, аллювиальных, пролювиально-озерных и прибрежно-бассейновых условиях [Кривихин, Максимов, 1993]. Эти отложения в районе имеют мощность около 1000 м и подразделяются на 3 свиты: нижнюю песчаниковую, продуктивную угленосную и надугольную. Из-за сложности тектонического строения надежно выделяется лишь продуктивная (егоршинская) свита. Она представлена чередованием углистых аргиллитов, мелко- и крупнозернистых алевролитов, глинистых сланцев, углисто-глинистых кровельных сланцев и пластов углей различной мощности, реже мелкозернистых песчаников. Всего выделяется около 20 угольных пластов, 10 из которых имеют мощность более 1 м. Мощность пла-

стов крайне невыдержана, отмечаются раздувы и выклинивания. Марочный состав углей отвечает широкому диапазону – от газово-жирных до антрацитов. Почвы и кровли пластов углей представлены глинистыми сланцами мощностью 4–9 м. Отмечаются многочисленные разрывные нарушения во взаимно перпендикулярных направлениях, часто разбивающие породы на блоки разных размеров. На угленосных отложениях с перерывом залегают раннекарбонные карбонатные (C_1v) и среднекарбонные карбонатные и красноцветные терригенно-карбонатные породы (C_1n-C_2), [Газоносность..., 1979].

Тобелит был обнаружен в обнажении западного борта карьера на Алтынайском месторождении (рис. 2.33). В этом обнажении пласты угля и пород имеют крутое падение 55–65°, отмечаются две антиклинальные складки, в замках которых присутствуют уплотнения и "выжимки" угля, часто разбитого в мелкую крошку. Угленосная продуктивная толща представлена мощной моноклиальной пачкой (мощность около 60 м) с чередованием мелкозернистых и крупнозернистых алевролитов, аргиллитов, кровельных сланцев и конкреционных слоев мелкозернистых песчаников, а также маломощных пропластков угля, часто "выжатого" в замки антиклинальных складок. Мощность пачек пород – 30–40 м, угля – 10–20 до 50 см. В этой зоне отмечаются разрывные нарушения, отражающиеся в породах в виде трещиноватости и зеркал скольжения, поздние трещины vyplнены карбонатным материалом. Углистые аргиллиты и алевролиты метаморфизованы до глинистых сланцев, аргиллиты превращены в гли-

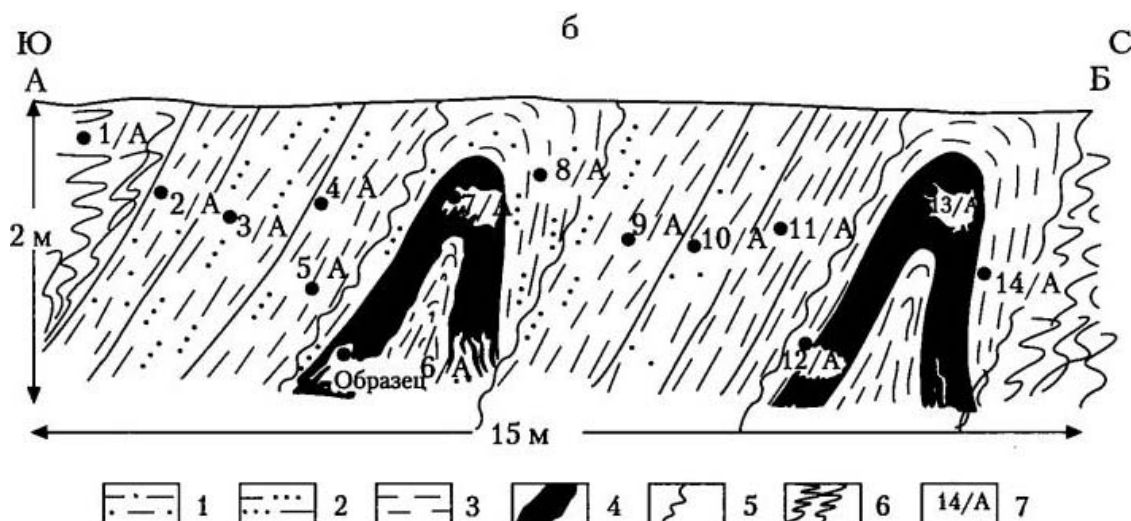


Рис. 2.33. Алтынайское месторождение, Егоршинско-Каменский район, карьер Алтынай. Фото и зарисовка И.Е. Стукаловой

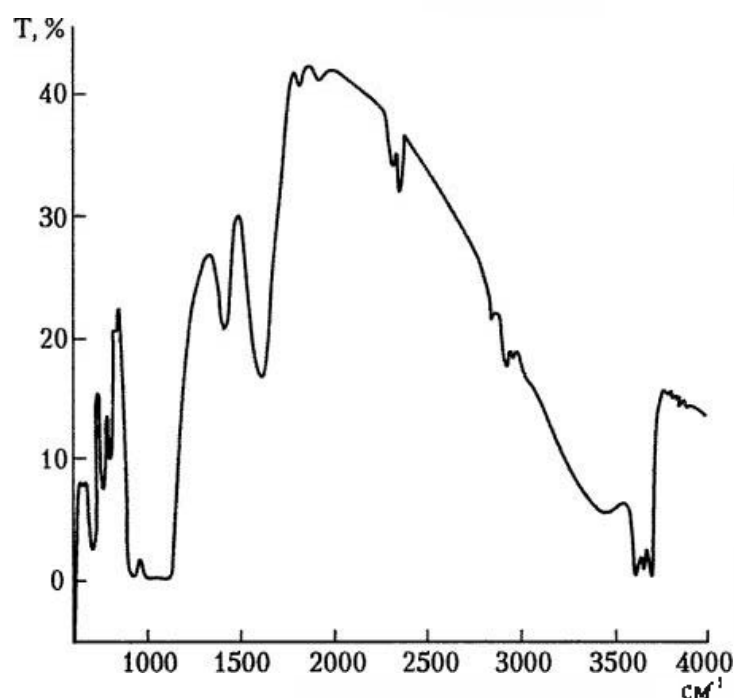
а – фотография обнажения западного борта карьера; б – схематическая зарисовка части обнажения (А–Б) в западном борту карьера. 1 – алевролиты мелкозернистые и аргиллиты; 2 – алевролиты крупнозернистые и песчаники; 3 – углисто-глинистые кровельные сланцы; 4 – уголь; 5 – зоны предполагаемых тектонических нарушений; 6 – осыпь; 7 – номера образцов

нистые кровельные сланцы, в прослоях песчаников встречаются многочисленные карбонатные конкреции. Уголь преобразован до антрацита. Угли сильно разбиты кливажом, иногда раздавлены и перетерты в мелкую крошку. В составе пелитовой фракции угленосных отложений Алтынайского месторождения главными компонентами являются преобладающий во всех образцах каолинит и тобелит. Часто присутствуют пирофиллит и кварц, иногда хлорит.

Каолинит, пирофиллит и замещающий их тобелит выполняют в породах мелкие трещины, прорывающие угольное вещество, либо заполняют более крупные трещины толщиной до 1–2 мм, иногда отдельные зерна слюдистых минералов встречаются в межзерновых пространствах в песчаниках и алевролитах. В поляризованном свете видно, что они ярко окрашены. В шлифах, даже при больших увеличениях (до 500^х), глинистые минералы трудно различимы. В слюдистых мине-

Микрозондовые химические анализы глинистых минералов (%), Алтынайское месторождение

№ образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ΣFe	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
5/A-1	67,85	29,85	0,32	0,17	0,20	0,00	0,75	99,15
5/A-2	63,27	28,80	0,16	0,26	0,16	0,12	1,23	94,01
5/A-3	44,04	32,65	0,65	0,20	0,32	0,18	1,63	79,67
5/A-4	65,86	27,88	0,89	0,26	0,21	0,20	0,94	96,25
6/A-1	55,84	30,32	0,44	0,24	0,38	0,00	0,92	88,14
6/A-2	57,44	24,97	6,76	0,38	0,20	0,03	0,11	89,89

Рис. 2.34. ИК-спектр тобелита, обр. 14А. Пик в области 1430 см⁻¹ соответствует аммоний

ралах по результатам микрозондового химического анализа отмечается большой разброс значений K₂O – от 0,11 до 1,63% (табл. 2.15).

Был установлен ряд переходов от чисто калиевых разностей слюд до разностей, содержащих как ионы калия, так и ионы аммония.

Присутствие ионов аммония в минерале подтверждается также результатами инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектрах исследованных образцов регистрируется полоса поглощения в области 1430 см⁻¹, соответствующая деформационным колебаниям ионов аммония (рис. 2.34).

На дифракционной кривой, полученной от ориентированного препарата в воздушно-сухом состоянии, слюдястый минерал характеризуется практически целочисленной серией базальных отражений от межплоскостного расстояния $d(001) = 10,2 - 10,3 \text{ \AA}$, очень сильным по интенсив-

ности первым базальным рефлексом 001 и относительно слабыми отражениями 002, 003 и 005 (рис. 2.35Ia, IIa, IIIa).

Насыщение образцов органическими жидкостями (этиленгликолем или глицерином) не изменяет интенсивности и положения базальных рефлексов (см. рис. 2.35Iб, IIб). Вместе с тем, прокаливание препаратов при разных температурах показывает, что ниже 350°C дифракционная картина слюдястого минерала практически не меняется, а, начиная с 350°C и выше, постепенно уменьшаются значения d базальных отражений, нарушается целочисленность их серии, ослабляется интенсивность 001 и относительно увеличивается интенсивность 002, 003 и 005 отражений. При 550°C наблюдается дифракционная картина, типичная для прокаленного смектита или смешанослойного иллит-смектита (см. рис. 2.35, IIc).

Анализ приведенных выше дифракционных эффектов свидетельствует о том, что слюдястый минерал наряду с катионами калия K⁺ содержит в межслоевых промежутках катионы аммония NH₄⁺. Действительно, ион NH₄⁺ имеет больший по размеру эффективный ионный радиус по сравнению с ионом K⁺ и по этой причине высота NH₄-слоюстых слоев больше, чем у K-иллитов (9,98 Å) и составляет 10,33 Å [Eugster, Munnos, 1966; Шигорова и др., 1981]. Как следствие этого, значения межплоскостных расстояний базальных отражений слюд, содержащих в межслоевых промежутках ионы аммония, заметно выше соответствующих величин d калиевых слюд, что и наблюдается на дифрактограммах исследуемых образцов (см. рис. 2.35).

Согласно данным В. А. Дрица с соавторами [Drits et al., 1997], концентрация NH₄⁺-содержащих 10,33 Å-тобелитовых слоев может быть подсчитана по формуле: $C_{NH_4} = 14,42 d_{(005)} - 28,80$, где $d_{(005)}$ экспериментально измеренное значение межплоскостного расстояния для базального отражения 005. Расчеты показали, что значения C_{NH_4} для иссле-

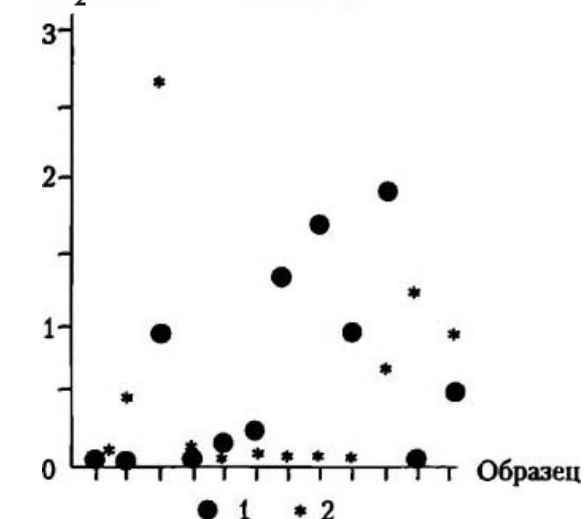
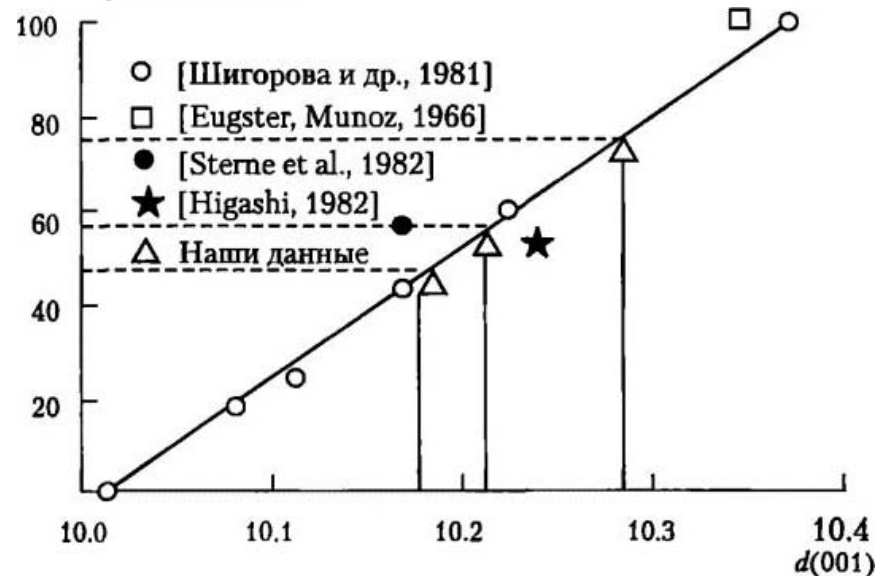
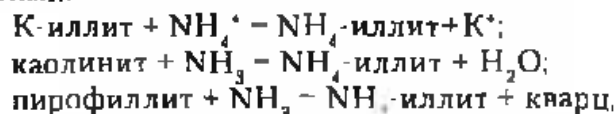


Рис. 2.36. Диаграммы состава образцов тобелита

а — содержание ионов аммония в межслоях тобелита в образцах нижнекарбонатовых отложений Урала, определенное по диаграмме Т. Джастера [Juster et al., 1987]. 1 — обр. 14/А ($d_{001} = 10,18 \text{ Å}$); 2 — обр. 12/А ($d_{001} = 10,23 \text{ Å}$); 3 — обр. 7/А ($d_{001} = 10,28 \text{ Å}$). б — содержания K₂O в разных зернах каолинита и пиррофиллита Алтынсайского месторождения 1 — каолинит; 2 — пиррофиллит

ные превращения могут проходить следующими путями:



при этом пиррофиллит образуется благодаря реакции: каолинит + кварц = пиррофиллит + H₂O.

Переход калиевого иллит в тобелит может осуществляться достаточно просто путем замены межслоевого калия на аммоний без разрушения структуры исходного минерала. Каолинит и пиррофиллит преобразуются в слюды сложнее, часто с полным разрушением первичной структуры и синтезом нового минерала. Однако также есть свидетельства о возможности структурных преобразований каолинита и диккита в аммониевую слюду. Так, экспериментальные работы В.А. Франк-Каменецкого с соавторами показали, что полиптия первичного каолинита или диккита наследуется новообразованной NH₄-слюдой, что возможно только в результате трансформационной перестройки исходной структуры. Температура и давление, при которых происходил синтез аммониевых слюд на основе каолинита, диккита и раствора аммиака, составляли соответственно 250–550°C и 1 кбар, время синтеза — трое суток [Франк-Каменецкий и др., 1974]. Более поздние экспериментальные работы Т.А. Шигоровой с соавторами показали, что в условиях гидротермально-

го синтеза при $T = 450\text{--}600^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ кбар за сутки в присутствии NH₄OH, NH₄Cl, KCl и смеси последних двух солей по каолиниту может формироваться полный изоморфный ряд диоктаэдрических слюд с различной степенью замещения K⁺ на NH₄⁺ [Шигорова и др., 1981]. В природных условиях, судя по минеральным ассоциациям, температурный диапазон встречаемости тобелита составляет 150–350°C (см. табл. 2.14).

В качестве источника аммония для формирования NH₄-слюд обычно рассматриваются гидротермальные или поровые растворы. Большая часть исследователей полагает, что в растворах аммоний появляется благодаря растворению в водной среде аммиака, который не только образуется в процессе аммиачного разложения захороненного органического материала, но и может синтезироваться путем связывания присутствующих в минералообразующих флюидах азота и водорода. Анализируя термодинамику природной системы C-O-H-N, Т.С. Джастер с соавторами [Juster et al., 1987] приходят к выводу о том, что при относительно низких температурах (< 350°C) во флюидах состава H₂O-N₂ и H₂O-N₂ в газовой фазе будет содержаться больше NH₃ (и NH₄⁺), чем в тех же флюидах при температурах выше 500°C, так как коэффициент летучести NH₃ (и NH₄⁺) в растворах при температуре < 350°C выше, чем при 500°C. Соответственно, относительно низкая тем-

пература будет благоприятствовать вхождению NH_4^+ в структуры слюд.

Кроме того, считается, что присутствие аммониевых слюд в относительно низко метаморфизованных породах связано с тем, что количество летучих компонентов в составе слюдястых минералов уменьшается с возрастанием температуры по мере погружения пород. В работе [Juster et al., 1987] предлагается объяснение этого явления с термодинамических позиций. Авторы показывают, что в твердых растворах (в иллитах, в частности) смесимость K^+ и NH_4^+ в любых соотношениях возможна до температуры 450°C . Выше этой температуры образование аммониевой слюды возможно только в том случае, если количество NH_4^+ резко преобладает над количеством K^+ , что, как указывают авторы, мало вероятно для пелитов.

Важность температурного контроля в процессе образования данной группы минералов, таким образом, очевидна.

Однако остаются наблюдения, которые трудно объяснить, основываясь только на физико-химических параметрах минералообразующих растворов. Прежде всего, эти параметры не дают ответа на вопрос, почему тобелит является редким минералом. Ведь температура и давление, необходимые для его формирования, обычны для небольших глубин погружения, газонасыщенность пород, вмещающих угольные и нефтяные залежи, достаточно велика (табл. 2.16) и, соответственно, имеются компоненты для образования аммония, а каолинит, являющийся минералом-донором, постоянно присутствует как в самих залежах, так и во вмещающих породах. Кроме того, если тобелит образуется в процессе регионального низкотемпературного метаморфизма пород (или катагенеза) – в условиях предполагаемой изохимичности, то почему наблюдаются такие широкие вариации в содержании калия и аммония в его составе в пределах даже незначительного объема породы. Обращает на себя внимание и ассоциация сопутствующих тобелиту минералов. Прежде всего, это

пирофиллит, который сопровождает тобелит почти во всех местонахождениях. Отмечены также такие минералы-спутники как графит, силлиманит, андалузит, муллит, т.е. минералы, свойственные либо значительно более глубоким, чем зеленосланцевая, фациям метаморфизма, либо встречающиеся в породах, претерпевших динамотермальный метаморфизм. И, наконец, характерна приуроченность тобелита к рассланцованным породам и зонам повышенной проницаемости, которые являются проводящими путями для гидротермальных растворов.

Все эти факты дают основание для предположения о том, что на формирование тобелита в породах, кроме температуры и химического состава циркулирующих растворов, большое, если не определяющее, влияние оказывает давление, являющееся прямым следствием тектонических процессов, происходящих в регионе.

Приведенный выше фактический материал также как будто подтверждает данное предположение. Действительно, обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на то, что диапазон температур, при которых формировались угленосные пласты в Егоршинско-Каменском районе, составляет $300\text{--}350^\circ\text{C}$ (стадии преобразования углей от тощих – Мостовской участок Егоршинского месторождения – до полуантрацитов и антрацитов, Алтынайского месторождения), тобелит отмечен только среди наиболее дислоцированных пород как на Алтынайском, так и на Мостовском участке Егоршинского месторождений.

Причина такой зависимости, по-видимому, кроется не в особенностях формирования тобелита как минерала, а в количестве аммония, поступающего в зону минералообразования, что, в свою очередь, зависит от особенностей синтеза аммиака (и, соответственно, аммония¹). Если обратиться к технологиям промышленного получения аммиака, то выявляется интереснейшая закономерность. Оказывается, что наиболее выгодными условиями для течения реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + 22 \text{ ккал}$ являются возможно более низкая температура и возможно более высокое давление (рис. 2.37а) [Некрасов, 1973].

Однако эта реакция чрезвычайно медленная даже при 700°C . Для ее ускорения в промышленности применяются катализаторы, воздействие которых на скорость реакции трудно переоценить. Так, в присутствии катализатора выход аммиака (при

¹ Аммоний образуется благодаря быстрому растворению аммиака в процессе реакции: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (растворение) $\leftrightarrow \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (диссоциация)

Таблица 2.16

Состав газов (%) угольных месторождений
Егоршинско-Каменского района Урала
[Газоносность..., 1979]

H_2	N_2	CO_2	CH_4	C_2H_6
до 0,2	до 94,0	до 11,0	до 96,0	до 0,5

Примечание. Максимальная глубина отбора проб – 500 м; возраст пород – С₁; марки углей – Т, А (реже Г, Ж)

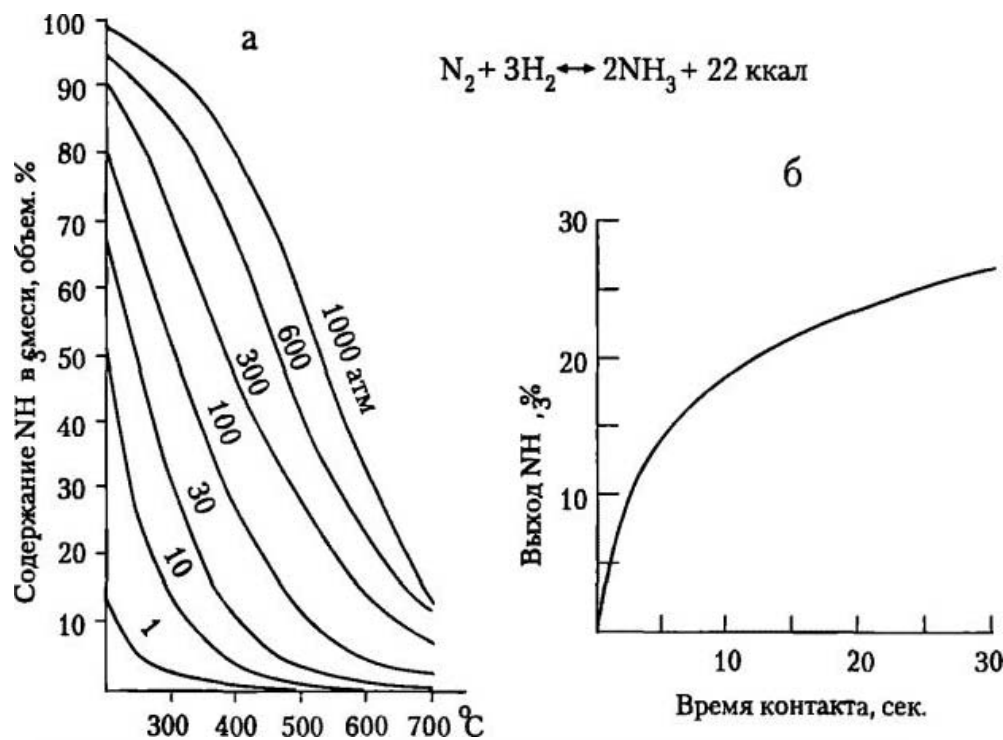


Рис. 2.37. Условия промышленного синтеза аммиака [Некрасов, 1973]
 а — равновесие синтеза аммиака из элементов; б — примерный ход реакции синтеза аммиака при 500°C и 300 атм в присутствии катализаторов

500°C и 300 атм.) всего за 30 сек. составляет 25% (см. рис. 2.37б). Наилучшим катализатором, отобранным в процессе опробования более 20 тыс. различных веществ, является железный катализатор, приготовляемый нагреванием смеси FeO и Fe₂O₃ с небольшими примесями Fe, Al₂O₃ и KOH [Некрасов, 1973]. Все эти вещества в природе достаточно обычны и содержатся в породах в значительных количествах.

Экстраполируя эти данные на реальные геологические условия, мы можем предположить два пути синтеза аммиака. Роль катализаторов для каждого из этих путей одинакова, так как процесс протекает в одних и тех же породах. Первый путь — чрезвычайно медленный, при длительном существовании фиксированных температур и давлений на конкретных глубинах в процессе диа-, катагенетического преобразования пород, обогащенных органическим материалом. Геологическое время (миллионы лет) способствует достижению равновесия в реакции соединения водорода и азота в аммиак. В этом случае мы должны были бы наблюдать постепенное нарастание количества и постепенную стабилизацию состава аммониевых минералов по мере погружения углеродсодержащих пород.

Второй путь — значительно более быстрый. Он происходит при фиксированных температурах на

определенных глубинах, но при резком, возможно, кратковременном росте давления, реализуемом при тектонических подвижках. Помимо того, что в этом случае меняются соотношения температуры и давления в сторону, благоприятную для синтеза аммиака, в зону реакции поступает значительно большее количество реагирующего вещества, так как в результате тектонических напряжений выход газовой составляющей из углей и других углеродсодержащих соединений резко возрастает [Штеренберг и др., 1968 и др.].

Представляется, что, приведенная выше реальная картина особенностей распространения и состава аммониевых минералов отвечает второму пути формирования аммиака. Только локальным появлением основного реагента (аммония) можно

объяснить точечное распределение тобелита во вмещающих породах. Это же относится к переменному содержанию NH₄ в составе тобелита, а также к спорадическому, а не повсеместному, преобразованию в тобелит исходных каолинита и пиррофиллита.

Установить, когда в породах был синтезирован аммиак, принципиально важно. Если это произошло постепенно в процессе закономерного погружения пород, то образование тобелита должно быть синхронно с другими диа-, катагенетическими их преобразованиями, в том числе с метаморфизацией органического вещества. В таком случае условия возникновения тобелита те же, что и у ассоциирующих с ним углей или других органических полезных ископаемых. Если же аммиак синтезирован вследствие повышения давления в результате поздних тектонических проявлений, то тобелит является поздним минералом, и условия его формирования нельзя проецировать на другие метаморфические образования. Тем не менее, тобелит остается и в этом случае минералом-индикатором геологических ситуаций. Например, если два или более угольных месторождений имеют одинаковую геологическую историю, но степень углефикации на них неодинакова и тобелитовые породы вмещают угли более высоких марок, то можно предполагать, что это превышение являет-

ся результатом действия повышенного давления, не связанного с общим погружением территории. Такой генезис мы предполагаем для антрацитов Алтынайского месторождения.

Представляется, что косвенным свидетельством "барического" генезиса тобелита могут служить: приуроченность этого минерала к рассланцованным и другого типа нарушенным породам, а также ассоциация сопутствующих минералов, таких, например, как графит, силлиманит, андалузит, пиррофиллит и др.

Что касается тобелитов, образовавшихся в результате взаимодействия пород с типичными восходящими гидротермальными растворами, то источник аммиака в этих растворах может быть различным. Вероятнее всего, преобладает аммиачное разложение неметаморфизованного органического вещества, происходящее в условиях повышенного теплового потока в приповерхностной зоне. Какая-то часть растворенного аммиака может быть вынесена и из глубинных частей гидротермальных систем при выщелачивании из вмещающих пород.

В заключение отметим, что, несмотря на то, что присутствие тобелита в осадочных породах однозначно указывает на первоначальное обогащение толщи органическим материалом, тобелит встречается редко и не обязательно является постоянным минералом-спутником угольных или нефтяных проявлений. Это объясняется тем, что в процессе метаморфизма как органического вещества, так и вмещающих его пород, аммиак (а, следовательно, и аммоний) образуется в специфических условиях максимально возможных, кратковременных давлений при минимально возможных температурах. Такие условия характерны для регионов со сложной геолого-тектонической обстановкой. Поэтому образование тобелита может происходить не на стадии собственно метаморфических преобразований при закономерном региональном погружении осадочных толщ, а в связи с более поздними наложенными процессами, в частности, с повышением давления при тектонической активизации региона. Другими словами, образованию тобелита способствовали стрессовые напряжения в период постседиментационной стадии развития региона, когда повышенные давления благоприятствовали выделению газовой фазы из органического вещества угленосной толщи, связыванию этих газов в аммиак и последующему вхождению иона NH_4^+ в структуры ранее образованных вторичных минералов – каолинита и пиррофиллита. Таким образом, вторичное минералообразование происходит на

всех этапах жизни геологической структуры, и более ранние вторичные минералы становятся основой для более поздних, формирующихся в изменившихся обстановках. В частности, каолинит, заполняющий трещинные пространства в углевмещающих породах, сам, будучи в них вторичным минералом, является как бы "первичным" для пиррофиллита, а каолинит и пиррофиллит, в свою очередь, являются "первичными" для тобелита. При этом, так как в данном случае основным фактором минералообразования было давление, структуры начальных минералов сжимаются, теряют воду и из глинистых минералов формируются слюды.

Динамика вторичного минералообразования в открытых трещинных пространствах

Этот вопрос исследовался нами совместно с А. Рептнером на севере Исландии в зонах базальтовых лавовых потоков, прорванных дайками долеритов и афанитовых базальтов [Рептнер, Петрова, 1998]. Образование трещинных зон растяжения и внедрение в них последовательной серии дайковых роев происходило в результате раскрытия северной оконечности рифтовой структуры Срединно-Атлантического хребта.

Несмотря на то, что в данном случае объектом изучения являются не осадочные, а магматические породы, нам представляется, что установленные закономерности по вторичному минералообразованию могут быть информативными для литологов, тем более потому, что наложенная вторичная минерализация наблюдалась только в том случае, когда базальты и долериты, вмещающие дайковые тела, не были "свежими". Они предварительно испытали региональное погружение и были в какой-то степени изменены: по основной массе и в свободных пространствах первичных базальтов и долекритов была развита региональная вторичная минеральная ассоциация, состоящая из карбонатов, цеолитов и глинистых минералов. При внедрении даек в неизмененные ранее базальты вторичные минералы не образовывались.

Мощность дайковых роев, рассекающих неизмененные базальты и образующих в них системы трещинных и высокопроницаемых зон, около 200 м. Мощности отдельных даек от 10 см до 4 м. Выделяются дайки двух этапов внедрения – первого (раннего) этапа – долериты, испытавшие, так же как и вмещающие базальты, региональное погружение; второго (позднего) этапа – неизмененные афонитовые базальты. Вмещающие породы более ранних даек рассечены сложной системой трещин,

согласно которой часто распространены дайки позднего этапа внедрения. Зона интенсивного наложенного вторичного минералообразования, являющаяся объектом нашего исследования, наблюдалась в теле измененных долеритов первой стадии на контакте с поздними дайками. Среди вторичных минералов, наряду с обычными гидротермальными минералами — цеолитами (эпистильбит, стильбит, стеллерит, морденит, шабазит, вайрацит), слоистыми силикатами (смешанослойный хлорит-вермикулит, смектиты), адуляром, кальцитом и пиритом, здесь обнаружена гранат-пироксен-амфиболовая минерализация. Рассмотрим время, последовательность и условия образования перечисленных минералов.

Ассоциации вторичных минералов. Ассоциации с участием граната-андрадита и пироксена-геденбергита наблюдаются в трещинах, заполненных цеолитами или реликтами частично растворенного кальцита. Одиночные кристаллы травяно-зеленого геденбергита или реже их сростки располагаются вблизи от вмещающего базальта и редко наблюдаются в центральных частях свободных пространств, где, как правило, неравномерно распределены одиночные медово-желтые или коричневые хорошо образованные ромбодекаэдрические кристаллы андрадита (рис. 2.38а) и пирит. Взаимоотношения геденбергита и граната изображены на рис. 2.38а,г. Границы зерен граната и пироксена расплывчаты и видно, что эти минералы частично замещены более поздними минеральными образованиями.

Растворение граната начинается с образования мельчайших полых пустот, которые постепенно расширяются и заполняются комплексом более поздних новообразованных минералов, среди которых главное место занимает амфибол. Механизм замещения пироксена несколько иной. Зерно пироксена начинает изменяться от краевых частей внутрь кристалла и замещается новообразованным слоистым силикатом (хлорит-вермикулит).

Пирит также неустойчив. Поверхность его кристаллов при изменении становится рыхлой и приобретает красноватый цвет. На рентгенограмме измененного пирита фиксируются линии гётита и лепидокрокита.

Полное преобразование граната, пироксена и пирита приводит к появлению в свободных пространствах измененных пород темных бесформенных или шаровидных выделений, внутренние части которых оптически- и рентгеноаморфны, то есть не имеют четких кристаллических структур, а внешние — раскристаллизованы и состоят из хло-

рита-вермикулита и амфибола. Описываемые агрегаты хорошо видны на месте реликтов граната и пироксена в центральных частях пустот выщелачивания.

Часто такие образования находятся среди растворяющегося кальцита и окружены друзами новообразованных кристаллов адуляра и амфибола и скрытокристаллическими массами шабазита. То есть, при изменившихся условиях минералообразования, благодаря замещению граната, пироксена и других более ранних минералов, а также в результате формирования новых минеральных фаз, образуется другая устойчиво существующая минеральная ассоциация, состоящая из смешанослойного хлорита-вермикулита, амфибола, калиевого полевого шпата и шабазита.

По характеру структурных взаимоотношений ассоциация амфибола, адуляра и шабазита явно более поздняя по времени образования, чем ассоциация гранат + пироксен + пирит + кальцит. В шлифах хорошо видно, что кристаллизация амфибола происходила на первых стадиях растворения граната и продолжалась при растворении и перекристаллизации кальцита. В формировании амфибола могут быть отмечены два основных этапа: первый, одновременно с кристаллизацией адуляра образуются короткостолбчатые темно-зеленые кристаллы и их сростки, и второй, более поздний, с образованием светло-серых войлочных скоплений игольчатых кристаллов, иногда даже завершающих стадию низкотемпературного минералообразования. В промежутке между этими двумя этапами кристаллизация актинолита тоже происходила, но, видимо, с меньшей интенсивностью.

Часто такое же место как адуляр — каемки и оторочки трещин на границе с породой — занимает шабазит. Иногда он образуется позже смешанослойного минерала, непосредственно контактирующего с вмещающим базальтом и даже развивающегося по самому базальту. Одновременно с шабазитом (так же, как и с адуляром) кристаллизуется первая короткостолбчатая генерация актинолита. В ассоциации с шабазитом встречается тонкокристаллический актинолит, определяемый только рентгеновским методом. Он распылен внутри выделений шабазита и придает последнему зеленоватый оттенок.

По-видимому, в том же температурном интервале, что и смешанослойные минералы + шабазит образовалась ассоциация (хлорит-вермикулит) + эпистильбит, но она занимает другое пространственное положение и формируется в газовых пустотах базальтов, не захваченных

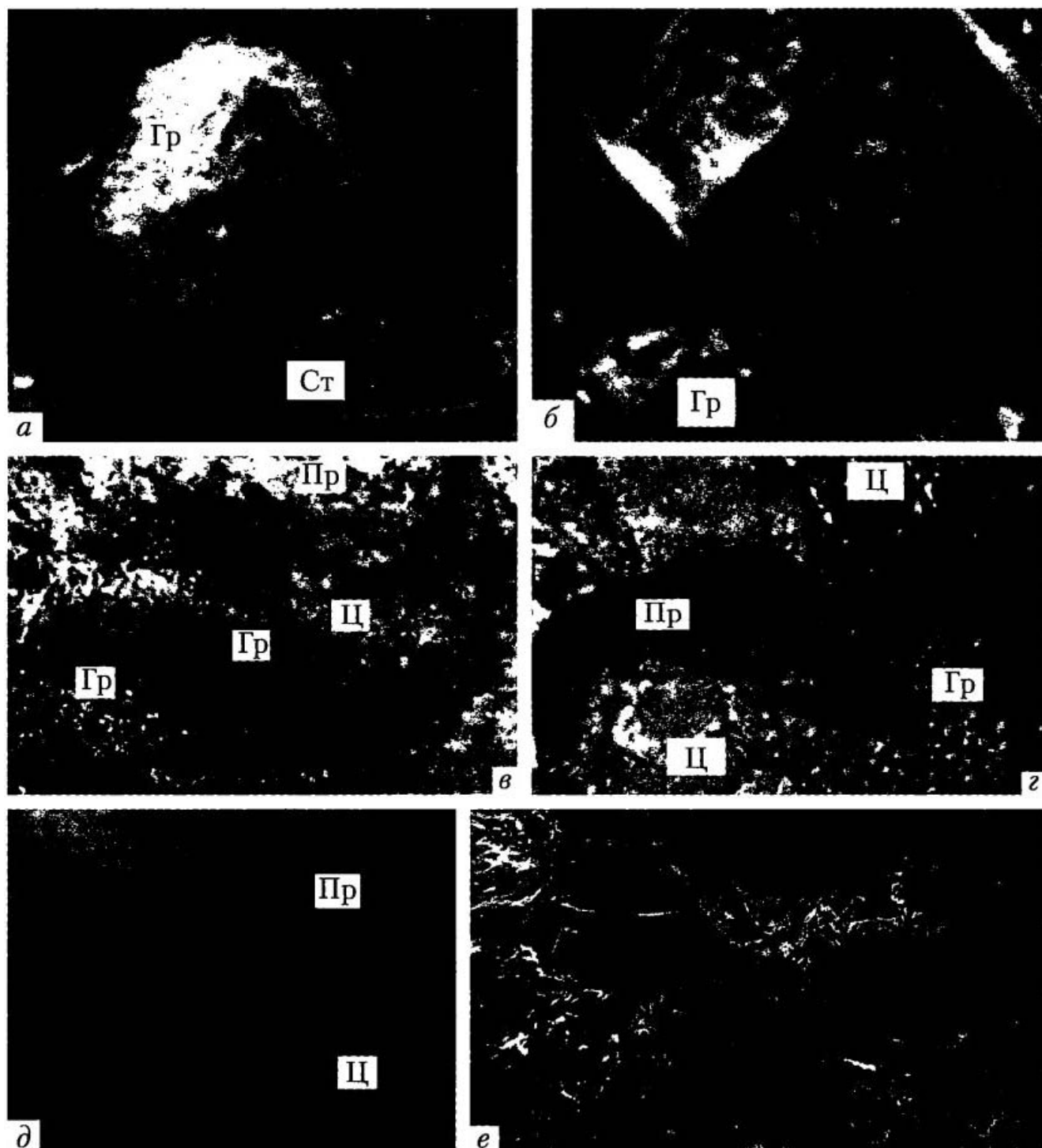


Рис. 2.38. Аутигенные минералы, заполняющие трещинные пространства в зонах растяжения и внедрения дайковых роев в Исландии

а — кристалл граната-андрадита в стеллеритовом цементе, РЭМ, увел. 300; *б* — фигуры растворения на гранях кристалла андрадита, РЭМ, увел. 2000; *в, г* — реликты кристаллов андрадита и пироксена-геденбергита, погруженные в цеолитовый цемент, оптический микроскоп, проходящий свет, увел. *в* — 50, *г* — 1500; *д* — кристалл геденбергита, РЭМ, увел. 300; *е* — хлоритовые псевдоморфозы по кристаллу геденбергита, РЭМ, увел. 500

интенсивной трещиноватостью и, следовательно, не доступных для интенсивной циркуляции растворов.

Имеющиеся факты, например, такие, как расчленение адуляровых каемок трещинками, заполненными стеллеритом, нарастание на кристаллы шабазита позднего стеллерита и других низкотемпературных цеолитов, смена адуляровых кайм глинистыми минералами и другие наблюдения показывают, что процесс аутигенного минералообразования растянут во времени и приводит в итоге к устойчивому существованию ассоциации поздних цеолитов и глинистых минералов. В этой ассоциации наиболее распространенным цеолитом является стеллерит. Он кристаллизуется после ассоциации смешанослойных (хлорит-вермикулитовых) минералов, шабазита и адуляра. В настоящее время стеллерит представляет собой друзы хорошо образованных кристаллов, разрастающихся по поверхности более ранних минералов в направлении центра свободного пространства. По мере роста кристаллов стеллерита преимущественным развитием пользовались грани пинакоида и вершинки пирамиды, рост граней с другой ориентировкой подавлялся, и между кристаллами образовались интерстиционные полости, которые, как правило, заполнялись стильбитом, кристаллизация которого началась чуть позже стеллерита и продолжалась одновременно с последним. В этой ассоциации наиболее поздними минералами, развитыми в центральной части газовых пустот, являются желто-зеленые смектиты и иногда тонкая вкрапленность мелкокристаллического кальцита.

В некоторых пустотах на границе с породой наблюдаются не цеолиты или хлорит-вермикулит, а полосчатое чередование маломощных слоев опала и халцедона, которые к центру каверны по резкой границе переходят или в стеллерит, или в ассоциацию стеллерита с другими низкотемпературными цеолитами.

Характер взаимоотношений минералов в описанных ассоциациях – слоистые каймы или хорошо образованные кристаллы, растущие одновременно или последовательно от краев свободного пространства к его центру, – однозначно свидетельствуют в пользу того, что их образование происходило при свободном росте минералов из растворов. Но есть и свидетельства того, что стеллерит, стильбит и ассоциирующий с ними морденит развивались, замещая собой какую-то первичную матрицу. Такой случай представлен на рис. 2.39. Отчетливо видно, что частично растворенные с поверхности реликты кварца заключены внутри



Рис. 2.39. Реликт кварца с заметными следами растворения на гранях погружен в стеллерит. Хорошо видно единство кристалла стеллерита, обрастающего реликт кварца

единого одинаково оптически ориентированного кристалла стеллерита. Такие взаимоотношения могли возникнуть только в том случае, если составные части первичной ассоциации, включающей кварц, были растворены или перекристаллизованы. Кварц, как наиболее устойчивый компонент, частично сохранился, а нестабильная часть ассоциации дала компоненты для образования более устойчивых в изменившихся условиях цеолитов. Это подтверждают и взаимоотношения стеллерита и морденита: их кристаллизация шла одновременно при распаде какой-то единой первичной матрицы.

Анализируя характер взаимоотношения минералов в рассмотренных ассоциациях, можно выделить, по крайней мере, три этапа вторичного минералообразования, каждому из которых отвечает свой парагенезис.

Первый этап характеризуется парагенезисом, сформировавшимся в контактовой зоне даек второй стадии внедрения и на начальной стадии остывания внедрившегося расплава. Определяющими минералами этого парагенезиса являются андрадит, геденбергит, пирит, кальцит. Х. Кристманнсдоттир наблюдала в этом же парагенезисе еще и волластонит [Kristmannsdottir, 1981].

На втором этапе образуются минеральные парагенезисы, запечатлевшие условия высоко- и среднетемпературных стадий циркуляции в породе гидротермальных растворов, нагретых во время внедрения даек второй стадии. Сюда относятся парагенезисы: смешанослойные хлорит-вермикулит + амфибол; смешанослойные минералы + адуляр + амфибол; смешанослойные минералы

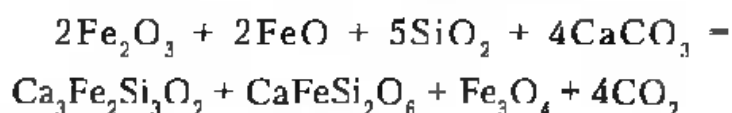
+ шабазит + амфибол; хлорит-вермикулит + эпистильбит; монтмориллонит + опал + халцедон, возможно, вайрацит + кварц.

Третий, четко выделяемый этап, — минералообразование на низкотемпературной стадии существования остывающих гидротермальных растворов. Определяющими минералами в парагенезисах здесь являются цеолиты, температура образования которых около 120°C и ниже, т.е. стеллерит, стильбит, морденит, а также поздние генерации амфибола, кальцита и монтмориллонита.

В изученном разрезе наблюдается совмещение описанных парагенезисов, что, вероятно, является следствием большой проницаемости и неоднократного проникновения в породу растворов с разными физико-химическими параметрами.

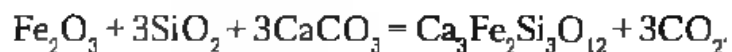
Условия образования вторичных минеральных парагенезисов и ассоциаций. Аутигенная парагенетическая ассоциация андрадит + геденбергит + волластонит обычно характерна для скарнов. Однако в нашем случае локальное или, вернее, точечное ее положение в разрезе, четкая приуроченность к контактам даек с вмещающими базальтами и отсутствие характерной для скарнов метасоматической зональности позволяют классифицировать содержащую этот парагенезис породу как скарноид, то есть геологическое образование по генезису занимающее промежуточное положение между скарнами и рогамиками. Аутигенные минералы скарноида, так же как и в случае скарна, образуются на основе карбонатных и силикатных матриц, но по принципу формирования рогамиков: без существенного привноса компонентов извне и при главенствующем значении таких факторов, как температура и давление. Аутигенное минералообразование происходит на границе вмещающий базальт — внедряющаяся дайка, но важно, чтобы базальт был предварительно изменен в процессе регионального метаморфизма и многочисленные ослабленные зоны в базальте, явившиеся впоследствии путями проникновения дайковых роев, были бы заполнены карбонатами и глинистыми минералами. Формирование скарноидов происходит быстро в течение короткого времени внедрения и застывания дайкового расплава при высоких температурах и давлении (до 800°C и 2000 бар). На этой стадии существенного привноса компонентов не происходит и формируется устойчивая в этих условиях ассоциация безводных минералов: андрадит + геденбергит + волластонит + пирит. Возможно фор-

мирование этих минералов идет по классическому "скарновому" механизму [Дир и др., 1965].



андрадит геденбергит

или



андрадит

При этом необходимое количество железа и кремния может поставляться как из базальта, подвергнутого термической обработке, так и из материнского вещества даек при окислении его в поверхностных условиях.

Цементом, в который погружены минералы скарноидов, служит перекристаллизованный в условиях высоких температур кальцит и растущая одновременно с кальцитом первая генерация амфибола. Источником Mg для амфибола, вероятно, были глинистые минералы, разрушенные при внедрении даек.

Понижение температуры при остывании расплава и циркуляция гидротермальных растворов по ослабленным контактовым зонам делают условия существования ассоциации скарноидов неблагоприятными. Это в первую очередь выражается в частичном или полном растворении кальцита и образовании на его месте пустот выщелачивания или скелетных остатков кристаллов, которые в виде перегородок в кавернах и трещинах препятствуют свободному продвижению растворов и являются затравками для кристаллизации новых, уже гидротермальных минералов. Судя по тому, что на этих затравках начинается кристаллизоваться главным образом калиевый полевой шпат (адуляр), постдайковые гидротермы были обогащены калием и, вероятно, кремнием и алюминием.

Андрадит, геденбергит и пирит также начинают растворяться, но это происходит значительно медленнее, чем в случае с кальцитом. Следы растворения на гранях этих минералов отчетливы. Наряду с растворением идет псевдоморфное замещение геденбергита агрегатом смешанослойных минералов ряда хлорит-вермикулит, андрадита — агрегатом амфибола и смешанослойных минералов ряда хлорит-вермикулит. В настоящее время в большинстве случаев от исходных геденбергита и андрадита остаются только реликты, выполненные аморфным веществом или замещенные

хлорит-вермикулитом. Эти вторичные темно-коричневые шаровидные образования как бы повисают в пустотах, образовавшихся на месте частично растворенного кальцита, цементирующего ранее первичные геденбергит и андрадит.

Для волластонита детально проследить последовательность преобразований нам не удалось. По пириту развиваются псевдоморфозы гётита и лепидокрокита.

На фоне образования псевдоморфоз по первичным силикатам и рудным минералам продолжается растворение кальцита и образование новых генераций амфибола.

Таким образом, на той стадии, когда у остывающей дайки еще хватает тепла, чтобы нагреть инфилтрационные воды, а по системе трещин из теплового очага поступают растворы с относительно высокими температурами (350°C и выше), парагенезис минералов скарноидов уступает место более стабильному в высокотемпературных гидротермальных условиях парагенезису: адуляр + амфибол + смешанослойные минералы (ряда хлорит-вермикулит) + гётит + лепидокрокит + кальцит. Этот парагенезис прослеживается непосредственно вблизи реликтов андрадита и геденбергита, составляющие его минералы определены достоверно и стабильны в существующих до настоящего времени условиях.

Но одновременно с этим парагенезисом существует и другой высокотемпературный гидротермальный парагенезис, который на дневной поверхности не является стабильным и узнается сейчас лишь по реликтам составлявших его минералов и по особенностям образования по ним псевдоморфоз более низкотемпературных минералов. Это парагенезис – вайраakit + кварц. В настоящее время от этой ассоциации сохранились лишь реликты кварца. Форма реликтов, их положение в породе, отчетливые структуры растворения, наблюдаемые в краевых зонах кристаллов, а также захваченные и запечатанные в кварц при его кристаллизации иглы амфибола говорят о более раннем, по сравнению с окружающим субстратом, формировании кварца. Сейчас реликты кварца погружены в стеллеритовый или стеллерит + стильбит + морденитовый цемент, оптическая ориентировка минералов в котором однозначно указывает на то, что они являются псевдоморфозами по какой-то исходной матрице.

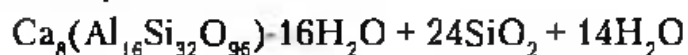
Логично предположить, что этой матрицей был высокотемпературный Са-цеолит – вайраakit, который, согласно экспериментальным данным [Liou, 1971], может кристаллизоваться одновременно с кварцем при температурах 320–370°C и

давлениях от 0,5 до 4,3 кбар и быть устойчивым при этих давлениях с понижением температуры до 220°C. Не исключено, что вайраakit мог образовываться двумя путями. Во-первых, псевдоморфно замещая кристаллизовавшиеся ранее совместно с геденбергитом и андрадитом волластонит или, возможно, Са-полевой шпат, который при данных давлениях стабилен в ассоциации с кварцем при температурах выше 320°C. Второй путь кристаллизации вайракита – рост из гидротермальных и поровых растворов в свободных пространствах и пустотах выщелачивания кальцита. Этот вариант представляется наиболее правдоподобным, тем более что при растворении кальцита и первичных силикатов в поровые растворы попадает большое количество Са, который связывается в наиболее высокотемпературный водный минерал Са-цеолит – вайраakit. В настоящее время мы устанавливаем этот минерал только по оптическим характеристикам. Микронзондовый анализ зерен с оптическими свойствами вайракита не позволяет однозначно говорить о них как о вайраките, так как состав частиц – промежуточный между вайраkitом и шабазитом, а на рентгенограмме на фоне большого галлоаморфного вещества различаются некоторые пики шабазита. Согласно экспериментальным данным, выше 250°C в присутствии воды шабазит не является устойчивым и трансформируется в вайраakit [Aoki, 1978]. Вероятно, мы имеем обратную картину, то есть трансформацию вайракита в шабазит при понижении температуры растворов. В настоящее время в Исландии вайраakit стабильно существует лишь на самых глубинных уровнях метасоматической колонки, где температура равновесных с новообразованными гидротермальными минералами растворов выше 250°C [Kristmannsdottir, Tomasson, 1978].

Согласно данным, приведенным в работе [Liou, 1971], при температурах ниже 220°C вайраakit замещается ломонитом. Однако есть и другие данные. Изучали реакцию: стильбит – Са-анальцит + кварц + вода [Juan, Lo, 1973], записываемую следующим образом:



стеллерит



вайкарит

кварц

вода

Природный стеллерит, который был взят для проведения этого эксперимента, полностью трансформировался в вайраakit при температуре выше 222°C. В промежутке температур 175–222°C стел-

лерит (в отсутствии зародышей ломонтита) рассматривается авторами как метастабильное образование. Эксперимент проходил при давлении от 0,7 до 2,5 кбар, то есть более низком и приближенном к природным условиям, чем в том случае, когда вайрацит замещался ломонтитом.

По-видимому, именно такого типа преобразование вайракита мы наблюдаем при понижении температуры растворов, циркулирующих по трещинам, оперяющим контакт остывающей или уже остывшей дайки. В настоящее время реликты кварца из парагенезиса кварц + вайрацит погружены в стеллеритовый или стеллерит + стальбит + морденитовый цемент. Появление морденита в этом низкотемпературном гидротермальном парагенезисе не является случайным. Согласно эксперименту M. Aoki [1978], при трансформации шабазита в вайрацит в случае пересыщения минералообразующих растворов кремнием, помимо вайракита, кристаллизуется гейландит и при сильном пересыщении морденит. По-видимому, сильное пересыщение поровых растворов кремнием наблюдается в зонах растворения кристаллов кварца. Именно около них мы и наблюдаем повышенные концентрации кристаллов морденита, рост которых происходит одновременно с окружающим стеллеритом.

Описанный механизм образования низкотемпературных гидротермальных цеолитов подтверждается их чисто кальциевым, почти без примеси натрия и калия, составом. Скорее всего, цеолиты такого состава могли возникнуть в замкнутых поровых пространствах в отсутствие привноса дополнительных компонентов только из того вещества, которое находилось *in situ*.

Дополнительным свидетельством того, что гидротермальное минералообразование на контакте с дайками имеет специфический характер, является сравнение его с гидротермальными минералами, заполняющими свободные пространства в слабо измененных базальтах на значительном удалении от даек. В этом случае наблюдается также относительно высокотемпературный минеральный парагенезис, заполняющий поровые пространства, но состоит он не из кварца и вайракита или стеллерита, а из ассоциации смешанослойного хлорита-вермикулита и эпистильбита.

Таким образом, установлено, что контактовый минеральный парагенезис – андрадит + геденбергит + пирит возникает только на тех участках, где дайки внедрялись в уже измененные породы, содержащие кальцит, цеолиты, смектиты – минералы неустойчивые в условиях высоких температур. Эти минералы становятся источниками компонен-

тов для образования новой “скарновой” минеральной ассоциации. Парагенезис гранат + пироксен + пирит редок и имеет ограниченное, скорее точечное, распределение. Температуры минералообразования на этих участках оцениваются не ниже 450°C (нижняя граница формирования андрадита при низком давлении), но, вероятно, они были выше, так как поле стабильности геденбергита при низких давлениях – от 600 до 965°C. “Скарновый” парагенезис, в свою очередь, разрушается под воздействием нагретых растворов, проникающих в ослабленную контактовую зону.

С этим процессом связана гидротермальная стадия вторичного минералообразования. Изученные нами ассоциации минералов – парагенезисы: смешанослойные хлорит-вермикулит + амфибол; хлорит-вермикулит + адуляр + амфибол; хлорит-вермикулит + шабазит + амфибол; хлорит-вермикулит + эпистильбит; монтмориллонит + опал + халцедон и, возможно, вайрацит + кварц – отражают условия локальной, постепенно остывающей гидротермальной системы (высоко- и средне-температурные стадии циркуляции растворов – от 450 до 120°C), существовавшие после внедрения даек и контактового изменения. Некоторые особенности минерального состава рассматриваемых парагенезисов, в частности, отсутствие в них ломонтита и эпидота, могут быть связаны с тем, что подземные воды этого дайкового роя были обогащены кремнеземом и калием, возможно, и некоторыми другими элементами, заимствованными из кислых субвулканических интрузий.

Минеральный парагенезис, состоящий из стеллерита, стильбита, морденита и монтмориллонита, фиксирует условия минералообразования на низкотемпературной стадии циркуляции гидротермальных растворов (<120°C). Его образование происходит не только благодаря свободному росту минералов из растворов, но и при замещении первичных минеральных матриц, образовавшихся на более ранних стадиях преобразования исходных пород.

Завершая раздел, отметим, что в тех случаях, когда стрессовые нагрузки приводят к формированию во вмещающих породах ослабленных высокопроницаемых участков, вторичное минералообразование в этих зонах зависит от тепловых и гидростатических показателей конкретных геологических структур. Если не рассматривать возможность проникновения по ослабленным зонам магматического материала и не обсуждать характер взаимодействия этого материала с окружающими породами, то при высоком тепловом потенциале и высокой обводненности вмещающих пород законо-

мерности процессов внутри- и околотрещинного минералообразования близки к наблюдаемым при формировании вторичной минерализации в гидротермальных условиях и роль давления при этом сводится к образованию и обновлению путей движения термальных растворов.

Характер пористости и проницаемости вмещающих пород будет обуславливать возможность образования зон растекания по мере движения термальных потоков. В проницаемых породах может быть сформирована латеральная зональность в распространении вторичных минералов. "Жесткость" вмещающих пород приведет к кристаллизации вторичных минералов только вблизи

трещинных и во внутри трещинных пространствах. При этом, если отсутствует поступление новых растворов, вторичное минералообразование будет происходить при понижении температуры и более высокотемпературные минеральные парагенезисы будут закономерно сменяться низкотемпературными. При добавочном давлении, приводящем к обновлению путей движения растворов, вторичные минеральные парагенезисы могут быть сдвоенны, строены и т.д. в зависимости от состава и температуры вновь поступающих порций растворов. При этом парагенезисы вторичных минералов могут замещаться и высокотемпературными, и низкотемпературными минералами, и состав их может значительно различаться.

Часть III

Критерии сходства и различия

**вторичных минеральных парагенезисов,
образовавшихся в осадочных и вулканогенно-осадочных
породах в различных геолого-тектонических обстановках**

Глава 7

Сравнительная характеристика вторичных минеральных парагенезисов, сформировавшихся в разных геолого-тектонических условиях

В предыдущих главах была сделана попытка показать, как реагирует осадочная или вулканогенно-осадочная порода на изменение постседиментационных условий, что происходит с литифицированным осадком в результате воздействия на него изменяющихся температуры, давления, времени, состава поровых или трещинных растворов и других факторов. Часть III является как бы выводной, заключительной по отношению к материалам, изложенным в частях I и II.

Каждая осадочная или вулканогенно-осадочная порода после седиментации проходит ту геологическую историю, которая обусловлена структурно-тектоническим положением бассейна осадконакопления. В относительно спокойных платформенных условиях осадочная порода претерпевает медленное погружение и изменяется в соответствии с постепенным изменением температурных и барических характеристик. В условиях складчатых структур процесс протекает сложнее. Породы деформируются, сминаются в складки, перекрываются и прорываются продуктами вулканической деятельности, подвергаются воздействию гидротермальных растворов и других факторов — следствий процессов вулканотектонической активизации конкретных регионов. В течение геологического развития как платформенных, так и складчатых областей, эти процессы могут повторяться неоднократно. В позднюю деформацию могут вовлекаться породы, претерпевшие предварительные диа-, катагенетические преобразования. Но какими бы интенсивными эти процессы не были, в их основе лежит растяжение или сжатие, воздымание или опускание геологических структур и, как следствие этого, повышенные давления, повышенная или пониженная проницаемость пород, измененные температурные градиенты. Чтобы проследить (вычленить) влия-

ние каждого такого изменения на осадочную породу, в предыдущих главах были приведены примеры очевидного вторичного преобразования в молодых или современных структурах, геологическая история развития которых абсолютно ясна. В сочетании с литературными данными эти примеры позволили установить закономерности вторичного минералообразования в меняющихся геолого-тектонических обстановках в процессе диа-, катагенетического преобразования пород при их погружении, в гидротермальном процессе и при направленных стрессовых нагрузках и предложить критерии сходства и различия вторичных минеральных парагенезисов, образовавшихся в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в различных геолого-тектонических обстановках (табл. 3.1). Выявление таких критериев нам представляется необходимым для того, чтобы облегчить расшифровку наложенных процессов и факторов, их вызывающих, в сложных геологических ситуациях, в древних осадочных и вулканогенно-осадочных комплексах и в различных геолого-тектонических структурах.

В табл. 3.1. выделены три группы обстановок, контролирующих в конечном итоге многие геологические процессы. Это тектонически стабильные обстановки (тепловой поток и литостатическое давление — близки к нормальным), и тектонически нестабильные — с высоким тепловым потоком и высокими динамическими напряжениями. Первая группа обстановок характерна для платформенных областей и отвечает за диа-, катагенетические изменения осадочных пород. Вторая группа характерна для областей, в которых потоки андогенного тепла приближены к поверхности, как правило, это тектонически активные части континентальных окраин, островных дуг, зоны развития вулканизма, зоны спрединга и т.п. территории.

Критерии сходства и различия вторичных минеральных парагенезисов, образовавшихся в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в различных геолого-тектонических обстановках

Геологические обстановки	Тектонически стабильные	Тектонически нестабильные	
	близкий к нормальному тепловой поток	высокий тепловой поток	высокие динамические напряжения
1	2	3	4
Исследованная зона, параметры	Приповерхностная, глубина до –6 км, T до 350°C, P до 6 кбар	Приповерхностная, глубина до –4 км, T до 350°C, P до 4 кбар	Приповерхностная, глубина до –6 км, T до 300°C, P несколько десятков кбар
Примеры благоприятных для локализации геологических структур	Платформы, осадочный чехол океана, пассивные континентальные окраины	Зоны развития современного и палеовулканизма, в том числе зоны сочленения континента с океаном, зоны спрединга, активные окраины континентов и океана	Все палео- и современные тектонически-активные зоны глубинного (подкорового) заложения, зоны вертикального и горизонтального перемещения блоков земной коры
Основные процессы	Взаимодействие пород разного состава с поровыми, застойными, метеорными пластовыми водами и рассолами; осаждение из перечисленных растворов	Взаимодействие породы разного состава с восходящими или пластовыми термальными растворами, нагретыми эндогенным теплоносителем; осаждение из растворов	Процессы происходят в породах разного состава подверженных стрессу, сжатию и другим динамическим нагрузкам; скольжение, истирание по зонам нарушений, разрушение первичных кристаллических структур; движение растворов по зонам нарушений, их взаимодействие с породой и осаждение новообразований
Необходимые условия	Низкие температурные и барические градиенты, возникающие при медленном погружении толщ; низкие отношения флюид/порода; условия близкие к изохимическим	Температурные и барические градиенты и параметры растворов, зависящие от P/T условий в недрах геотермальных систем; высокие отношения флюид/порода	Градиенты давлений в зависимости от интенсивности тектонических напряжений в глубинных частях земной коры
Распространение	Региональное, выдержанное на большие расстояния, на глубину и по простиранию	Региональное и локальное, приуроченное к зонам интенсивной митрации подземных вод (зоны разломов, трещинные рои, зоны брекчирования), не выдержанное на глубину и по простиранию	Локальное, приуроченное к зонам разломов, трещинных роев, зонам брекчирования и других нарушений, не выдержанное на глубину и по простиранию; региональное при региональном сжатии и складкообразовании
Распределение по породам	Равномерное	Максимальные количества приурочены к породам с пониженными фильтрационными свойствами, поровым и трещинным пространствам	Концентрация в зонах тектонических нарушений и вблизи них; региональное при региональном сжатии и складкообразовании

Таблица 3.1 (продолжение)

1	2	3	4
Зональность в распределения (зависит от изменения параметров минералообразования)	Вертикальная зональность, формирующаяся по мере погружения толщи	Вертикальная зональность, формирующаяся по мере погружения толщи; латеральная зональность, формирующаяся по простиранию пород и вкост зон тектонических нарушений; мозаичная зональность (пятнистость), формирующаяся в зависимости от: 1) фильтрационных свойств и состава исходной породы, 2) разницы в составе термальных растворов	Околотрещинная зональность, формирующаяся вкост зон тектонических нарушений; региональное однородное изменение при сжатии и складчатости
Характер нахождения вторичных минералов в породе	Замещают основные породообразующие компоненты, выполняют поровые пространства	Замещают основные породообразующие компоненты, выполняют поровые пространства; залечивают пустоты и трещины, характерно наличие секущих взаимоотношений минеральных ассоциаций одинакового или разного состава, но разного времени образования	Залечивают пустоты и трещины, выполняют поровые пространства, замещают основные породообразующие компоненты
Механизм образования	Диффузионное взаимодействие порового раствора с компонентами породы, медленное и частичное растворение первичных компонентов породы, кристаллизация новых фаз в условиях близких к изохимическим; локальное частичное разрушение кристаллических решеток первичных минералов, сжатие и потеря воды кристаллическими структурами, формирование переходных метастабильных (часто смешанослойных) фаз к стабильным минералам; свободный рост из поровых растворов и рассолов	Полное и частичное растворение первичных фаз или превращение их в гидрогели; диффузионное взаимодействие порового раствора с часто уже измененными компонентами породы, развитие новообразований вдоль трещин слайности, зон роста и других ослабленных участков минералохозяина; полное и частичное разрушение кристаллических решеток первичных минералов; свободный рост из растворов в трещинных, крупных открытых полостях и поровых пространствах	Полное и частичное механическое разрушение, сдавливание, истирание, коррозия первичных минералов; разрушение и сжатие первичных кристаллических решеток, выдавливание из них слабосвязанных молекул воды и отдельных ионов; формирование на основе структур первичных темновесных минералов слоистых структур хлоритов, смектитов, каолинитов, редко смешанослойных фаз; свободный рост из циркулирующих поздних трещинных и поровых растворов

Таблица 3.1 (окончание)

1	2	3	4
Темпы минералообразования	Низкие, характерны постепенные переходы в смене минеральных парагенезисов в пределах больших интервалов глубин	Неравномерные в различных участках породы, как постепенные, так и резкие смены минеральных парагенезисов (мозаичность)	Высокие, в зависимости от интенсивности прилагаемых напряжений и величин смещения вдоль трещинных зон
Характер выполнения порового пространства	Обычно один или два новообразованных минерала с близкими полями устойчивости	Несколько минералов или несколько генераций одного и того же минерала; характерно присутствие метастабильных фаз; наличие "седиментационных уровней", сочетающихся с концентрической зональностью осадения минералов	Обычно один или два минерала
Форма и размеры выделений	Псевдоморфозы по исходной матрице; морфология новообразований обычно соответствует конфигурации порового пространства; реже идиоморфные кристаллы размером до первых мм	Псевдоморфозы по исходной матрице; хорошо образованные кристаллы размером от нескольких мм до десятков см, реже скрытокристаллические или тонкокристаллические агрегаты	Скрытокристаллические агрегаты с деформированными кристаллическими решетками
Характерные микроструктуры	Растворения, регенерации, заполнения	Замещения, заполнения и взаимного прорастания	Замещения, заполнения, бластеза, конформные
Условия минералообразования	Преимущественно равновесные, формирование стабильных минеральных фаз	Преимущественно неравновесные, формирование как стабильных, так и метастабильных минеральных фаз	Преимущественно равновесные, формирование стабильных минеральных фаз
Стадийность вторичного минералообразования	Только прогрессивный переход от низкотемпературных водных минералов к высокотемпературным безводным	Выделяются прогрессивная, экстремальная и регрессивные стадии минералообразования; Вторичные минералы могут полностью или частично замещать друг друга	При региональном сжатии – только прогрессивный переход от водных минералов к маловодным; при трещинном заполнении – прогрессивное, экстремальное и регрессивное вторичное минералообразование
Вариации химического состава	Незначительные, наследуется химическая специфика исходных пород	Химическая специфика больше зависит от состава циркулирующих растворов, чем от состава исходных пород, состав образовавшихся минералов может не соответствовать составу вмещающих пород	Состав образовавшихся минералов чаще не соответствует составу вмещающих пород; поздняя минерализация в трещинных пространствах отвечает составу фильтрующихся поздних растворов
Поведение гумусового органического вещества	По мере захоронения осадка повышение степени метаморфизма от торфа до антрацита	Мало данных; по некоторым сведениям гумусовая органика разрушается и переносится в виде комплексных соединений	Разрушение с образованием битумов, формирование битуминозных углей

В геологических структурах такого рода внедрение в водоносные комплексы эндогенного или магматогенного тепла формируют гидротермальные системы. Взаимодействие гидротерм с вмещающими породами приводит к частичной или полной переработке последних. Характерно движение гидротермальных растворов вдоль проницаемых зон, заполнение трещинных пространств новообразованными минералами. Третья группа обстановок отвечает за вторичные преобразования в тех случаях, когда стрессовые, барические нагрузки на породы преобладают над тепловыми. Главным образом это зоны блоковых движений земной коры, приводящих к формированию складчатости или разрывных, со сдвигами или перемещениями, структур. Во многих случаях изменения, связанные с повышением или сбросом давления, характерны для древних, долгоживущих геологических структур, и перекрывают преобразования пород, прошедшие на более ранних стадиях развития.

Таким образом, выделенные обстановки охватывают условия вторичного минералообразования для многих геологических ситуаций.

В табл. 3.1 рассматривается более 15 положений, по которым можно сравнивать условия возникновения вторичной минерализации для каждой из выделенных обстановок. Особое внимание уделяется некоторым из них, представляющим наиболее важными для распознавания действия конкретных минералообразующих процессов.

Диа-, катагенетические преобразования. Характерна региональная вертикальная вторичная минеральная зональность, выражающаяся в прогрессивной смене одних минеральных парагенезисов другими. Низкотемпературные водные минералы с подвижными структурами под действием постепенно меняющихся условий сменяются более высокотемпературными, маловодными минералами с фиксированными структурами. Границы зон постепенные. Мощность зон – до нескольких км. Каждая зона характеризуется развитием двух-трех вторичных минералов, стабильных в P и T условиях данной зоны. Вторичные минералы развиваются, главным образом, по цементу первичной осадочной породы, в конечном счете, изменяя его полностью. Процесс замещения начинается с точечных участков растворения внутри первичных кристаллов и кристаллизации на основе растворенных компонентов сходного по химическому составу, но более устойчивого в новых условиях зародыша новой минеральной фазы. Процесс практически изохимичен. Обломочная часть осадочной породы начинает преобразовываться только при погружении на значительные

глубины. Первоначально в процесс вовлекаются только краевые участки обломочных зерен. Возникают трещины растворения, зоны перекристаллизации. Трещины заполняются цементирующей массой, что приводит к дроблению и уменьшению размеров первичных обломков.

Гидротермальные преобразования. Характерны зональности: вертикальная, горизонтальная, пластовая, околотрещинная. Границы зон подчинены конфигурации тепловой аномалии; они могут смещаться одновременно со смещением ее контуров. Последнее может быть вызвано не только температурными переменами в недрах системы, но и закрытием путей фильтрации после заполнения трещин вторичными минералами или открытием благодаря тектоническим подвижкам новых путей фильтрации. Мощность зон – от нескольких см до нескольких км. Во взаимоотношении вторичных минералов выделяются прогрессивная, экстремальная и регрессивная стадии. В породах фиксируется та стадия, на которой в данный момент находится развитие гидротермальной системы; экстремальная стадия проявляется на наиболее высокотемпературном этапе. Вторичные минералы, образованные на прогрессивной стадии, могут полностью заместиться минералами, устойчивыми в экстремальной стадии, которые, в свою очередь, замещаются минералами, устойчивыми на регрессивной ступени. Все исходные компоненты пород могут быть полностью изменены. Замещение происходит путем частичного или полного растворения первичной матрицы и формирования на ее месте новообразованной фазы. Обычно растворение происходит быстро. Оно начинается по видимым дефектам в первичных кристаллах и во многом зависит от степени агрессивности фильтрующихся растворов. Новообразованные минеральные парагенезисы насчитывают до 10 и более минеральных фаз различного химического состава. Характерны изменения кристаллической структуры и химического состава даже в пределах одного кристалла.

Преобразования под влиянием направленного давления. Наблюдается либо региональная однородность в распределении вторичных минералов (при сжатии и складчатости), либо околотрещинная зональность (при расширении и действии растворов). Околотрещинное изменение характеризуется всеми признаками, характерными для гидротермального процесса. Региональное изменение предполагает наличие не более двух вторичных минералов, прогрессивно, с вытеснением воды, замещающих первичные матрицы. При наличии других, в основном метастабильных

минералов, может отмечаться спорадически среди пород, способных противостоять направленным напряжениям. Характерны структуры бластеза, трещиноватость, направленная вытянутость и струйчатость в расположении слоистых силикатов. Цемент пород, как правило, пленочный. В замещающем комплексе характерно присутствие каолинита и кальцита. Отмечается региональная нестойкость первичных полевых шпатов. Иногда зоны подобного регионального изменения маркируют направления глубинных разломов среди пород, претерпевших более ранние диа-, катагенетические изменения.

Набор вторичных минералов, которые могут образовываться в поверхностных и приповерхностных условиях, не так велик. Это слоистые силикаты (каолинит, монтмориллонит, хлорит, слюды, всевозможные смешанослойные сочетания этих минералов), гидроксиды железа и марганца, гид-

роксиды кремния, цеолиты (главным образом шесть наиболее распространенных), эпидот. Это главные минералы, которые создают все разнообразие зональности в зоне литогенеза. Предложенные критерии сходства и различия вторичных минеральных парагенезисов, образовавшихся в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в различных геолого-тектонических обстановках, могут помочь реконструировать те процессы и те факторы, благодаря которым в древних осадочных или вулканогенно-осадочных породах была сформирована та или иная вторичная минеральная ассоциация. Таким образом, минералогические индикаторы могут определить преимущественные геологические процессы, определяющие историю того или иного региона, и показать, какие давления, температуры и сопутствующие им явления господствовали на протяжении того или иного этапа развития конкретной территории.

Часть IV

Вторичные минералы – полезные ископаемые зоны литогенеза

Впервые в отечественной литературе, в монографии "Вторичные кварциты", Н.И.Наковник не только указал на значение вторичных минералов как поисковых признаков рудной минерализации, но и подчеркнул способность самих вторичных минералов быть полезным ископаемым [Наковник, 1968]. Он показал, что сформированные гидротермально-метасоматическим путем алуниты и каолиниты могут быть ценным сырьем для промышленного получения алюминия.

Промышленное значение слоистых силикатов, образовавшихся при разрушении и замещении первичных пород, трудно переоценить. *Каолинит* используется как огнеупор, как сырье для кирпично-черепичного, керамзитового, бумажного производств. Каолинистая глина является основным сырьем для получения, как тончайшего фарфора, так и грубого фаянса. Каолинит используется при приготовлении красок, побелок, различного типа пластмасс. *Смешанослойные каолинит-монтмориллониты* с высоким содержанием алюминия ценятся за высокую пластичность. *Na* и *Na-Ca монтмориллонит* используются для изготовления форм в литейном производстве, применяется в качестве бурового раствора. *Ca-монтмориллонит* – лучший сорбент, применяемый как фильтр для очистки бензина, масел, соков, вина. Используются лечебные свойства монтмориллонита в производстве косметики, паст, лекарств. Широко распространено применение монтмориллонита в суточной промышленности и войлочном производстве. В табл. 4.1, приводится схема применения бентонитов (монтмориллонитовых глин) в различных областях хозяйственной деятельности. Схема взята из недавно вышедшей сводки В.В.Наседкина и др.

В качестве сорбентов, наполнителей резины, присыпок применяются и другие вторичные ми-

нералы, например, такие как *палыгорскит* и *сепиолит*. Велико значение этих минералов в изготовлении пластмасс, красок, огнеупоров. Палыгорскит применяют в изобразительном искусстве, а из сепиолита делают самые дорогие пенковые курительные трубки.

Развивающийся по роговым обманкам *хризотил-асбест*, находит широчайшее применение как огнеупор, как сырье для изготовления негорючих тканей и других, стойких к действию огня, материалов.

Природные цеолиты. Одно из основных направлений применения природных цеолитов – охрана окружающей среды. В этом качестве цеолиты используются для очистки сбросовых вод атомных электростанций, для дезактивации дренажных и поверхностных вод, почв, молочных продуктов. Большое значение цеолиты имеют при очистке сточных промышленных и сельскохозяйственных вод от аммонийного азота, отходов металлургических предприятий, из цеолитов изготавливаются фильтры как для водной, так и для воздушной среды. Эти фильтры поглощают SO_2 и другие вредные газы, которые попадают в атмосферу при сжигании угля, нефти и работе металлургических предприятий. Цеолиты можно применять для сорбирования разлившейся нефти с поверхности водоемов. В технике и промышленности цеолиты используют для очистки и осушки природного газа, в нефтегазовой отрасли цеолиты применяют как катализаторы и адсорбенты. С помощью цеолитов можно извлекать цветные металлы из морской воды и сточных вод. Цеолиты позволяют разделять и концентрировать Cs, Rb, K. Они используются как наполнители в производстве бумаги, резины, пластмасс. Добавки природных цеолитов заметно улучшают свойства цементов. Природные цеолиты применяются как сырье для

Структура потребления бентонита на примере 1938 и 1985 гг. [Наседкин и др., 2001]

Отрасль производства	1938				1985			
	США		бывший СССР		США		бывший СССР	
	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%	тыс. т	%
Нефтехимия (катализ)	155	42	80	55	8	0,2	40	1,7
Бурение	47	13	10	7	1707	52	764	33
Литейное производство	52	14	5	3	728	22	495	22
Окомкование	-	-	-	-	291	8	651	28
Кормовая добавка	-	-	-	-	130	4	317	13,6
Как связующее вещество	-	-	-	-	9	0,3	-	-
Фильтрация, очистка, обесцвечивание	90	25	30	20	39	-	-	-
Глазурь, стекло, эмаль	-	-	-	-	*	*	-	-
Медицина, фармацевтика, косметика	-	-	-	-	4	0,1	*	-
Краски	-	-	-	-	7	0,2	*	-
Пестициды	-	-	-	-	1	0,0	*	-
Водоупорные смеси	-	-	-	-	9	0,2	*	-
Прочие	23	6	20	15	316	13	40	1,7
Итого	367	100	145	100	3249	100	2307	100

Примечание * – включено в прочие; прочерк – бентонит не используется

синтеза молекулярных сит. В сельском хозяйстве эта группа минералов применяется для кондиционирования почв, повышения длительности действия удобрений, уменьшения кислотности почв. В качестве удобрения применяют цеолиты, первоначально насыщенные аммонием сточных вод; их используют в качестве антислеживателей удобрений. Цеолиты регулируют режим микроэлементов в почвах и служат ловушками для тяжелых металлов. Они являются полезной пищевой добавкой в корм птиц, свиней, крупного рогатого скота и применяются для обработки отходов животноводческого производства, создавая благоприятные условия содержания животных. В рыбководческих производствах с помощью цеолитов аэрируют воду и регулируют содержание в воде NH_4^+ и O_2 . В медицине цеолиты помогают очищать кровь и плазму от токсичных веществ. В научных приборах эти минералы создают необходимую сухость и очистку при глубоком вакууме, применяются в хроматографии. В быту цеолиты применяют в качестве дезодорирующих и санитарных средств, осушителей в бытовых холодильниках, водочистителей и т. п.

Значение вторичного преобразования пород не ограничивается только формированием минеральных образований, применяемых в промышленности и других областях хозяйственной деятельности человека. Развитие вторичной минерализации приводит к изменению свойств изменяемых пород и перераспределению и мобилизации в них ряда химических элементов.

На важность этих процессов на примере гидрослюдизации майкопских глин Восточно-Предкавказского бассейна обращает внимание В.Н.Холодов [1983]. По данным В.Н.Холодова, глины состава: каолинит 30%+гидрослюда 40%+монтмориллонит 30% при медленном погружении на глубины с $T=170^\circ\text{C}$ и $P=820$ атм в результате гидрослюдизации превращаются в глины состава: хлорит 15%+гидрослюда 75%+монтмориллонит 10%. По подсчетам В.Н.Холодова, такое превращение приводит к выделению из 1 т гидрослюдизирующейся породы 48 кг свободной отжавшейся воды. С учетом мощности преобразующегося горизонта количество отжатого водного флюида резко возрастает. Флюид отжимается в перекрывающий глины слой песчаников, резко разуплотняет их и приводит к формированию несвойственных песчаникам текстур. Начальный состав флюида оценивается как хлоридно-сульфатно-натриевый. Параллельно с гидрослюдизацией глин происходит разложение содержащегося в глинах и песчаниках рассеянного органического вещества, образование в этом процессе CO_2 , H_2S и газообразных углеводородов, обогащение этими компонентами флюида, и их перенос. На основании исследованного материала В.Н.Холодов пишет: «Можно, таким образом, сделать вывод о том, что дегидратация глин и их разуплотнение под действием отжатых термальных вод (и газов) вызывает перераспределение наиболее подвижной битумоидной части РОВ и ее удаление из зоны

гидрослюдизации. Таким образом, именно гидрослюдизация и гидратация глин являются тем главным фактором, который определяет механизм мобилизации УВ и, в конечном счете, формирование залежей нефти и газа в породах коллекторах ОПБ» [Хлодов, 1983, с. 131].

Важность вторичных преобразований пород в процессе генерации и миграции нефти на совершенно другом фактическом материале подчеркивают Е.Г. Арешев с соавторами, изучавшие проблемы нефтегазоносности шельфовой зоны Вьетнама [Арешев и др., 1997]. Авторы показывают роль гидротермальных процессов, как фактора коллекторообразования. По их данным, флюиды: «... растворяют в соответствующих условиях некоторые минералы, образуя каверны в породах; они могут пропитывать матрицу пород, реагируя с полевыми шпатами, слюдами, амфиболами, так что монолитные зерна первичных минералов замещаются рыхлыми агрегатами слюдистого, глинистого, хлоритового, цеолитового состава, обладающими некоторой пустотностью;... гидротермальные процессы могут увеличивать пустотность пород и механическим путем – при гидроразрывах напорными флюидами; минералы гидротермального происхождения могут частично или полностью заполнять пустоты и трещины в породе, ухудшая ее коллекторские свойства» [Арешев и др., 1997, с. 203, 204].

Особая роль отводится цеолиту – ломонтиту. Цеолитизация формирует зоны разуплотнения вдоль тектонических или контракционных нарушений. Замещая кристаллы плагиоклаза и других первичных минералов с почти нулевой пустотностью, цеолиты своими проницаемыми структурами улучшают фильтрационные свойства породы. Показано также: «... что при повышении температуры ломонтит способен адсорбировать не только воду, но и некоторые вещества, размер молекул которых не превышает диаметр окон трубчатых пустот. Среди этих веществ надо упомянуть аргон, метан, этан, пропан, бутан, гелтан, гексан, бензол, водород. При этом наблюдается эффект капсулирования: при охлаждении цеолита адсорбированные вещества остаются как бы запертыми в его полостях» [Там же, с. 206]. Эффект капсулирования легких фракций УВ из нефти увеличивает тем самым ее плотность. Кроме того, ломонтит проявляет высокие каталитические свойства в различных реакциях превращения углеводородов – крекинге, изомеризации, ароматизации и т.д.

Роль ломонтита (как положительная, так и отрицательная) в процессах концентрации и миг-

рации нефти на глубинах до 4,5 км и более хорошо показана О.А. Шниппом [1998]. О.А. Шнипп пишет: «... в условиях значительных глубин фундамента шельфа происходит начальная деструкция нефти под воздействием в течение геологического времени температуры, давления, остаточных гидротерм, каталитического влияния цеолита; при этом нефть обогащается тяжелыми фракциями и частично теряет мобильность. Газообразные фракции нефти могут адсорбироваться тем же цеолитом или рассеиваться по трещиноватым зонам. Предположение о каталитическом влиянии цеолита на нефть в пластовых условиях подтверждается экспериментальными данными и тем фактом, что дебиты нефти из пород, не содержащих или почти не содержащих цеолит, превышают дебиты нефти из пород, обогащенных цеолитом, при прочих равных условиях. Анализ показывает, что дебиты, превышающие 400 м³/сут., получены лишь из пород, в которых содержание цеолита не превышает 3% (это, прежде всего, граниты Центрального блока месторождения Белый Тигр). Минимальные дебиты, не превышающие 60 м³/сут., получены из гранитоидов, содержание цеолита в которых достигает 20–40%» [Шнипп, 1998, с. 31]. Таким образом, присутствие цеолита может не только улучшить, но и ухудшить первоначальные фильтрационные свойства породы.

Влияние вторичных изменений на плотностные, фильтрационные и другие свойства пород столь велико, что ряд авторов, в частности Ю.В. Фролова с соавторами [1999], ставят вопрос о целесообразности введения в общую инженерно-геологическую классификацию грунтов новой группы пород – гидротермально-метасоматических. Эти авторы пишут: «... Следует отметить, что в процессе гидротермальной переработки в некоторых метасоматических зонах происходит постепенное выравнивание значений инженерно-геологических показателей свойств пород, изначально отличавшихся по структурно-минералогическим особенностям и инженерно-геологическим характеристикам. Так, в зонах цеолитовых пропилитов и гидротермальных аргиллитов Паужетской ГТС, аргиллизированных пропилитов, вторичных кварцитов и опалитов Океанской ГТС, в зонах “вскипания” обеих систем изначально разные свойства алевритовых, псаммитовых, псефитовых и даже крупнообломочных туфов, испытывавших интенсивное воздействие гидротерм, становятся крайне близки. Например, неизмененные алевритовые туфы имеют пористость $40 \pm 45\%$, прочность 15 ± 20 МПа, псаммито-псефитовые – $20 \pm 25\%$ и 30 ± 50 МПа, крупнообломочные – $10 \pm 15\%$ и

70 + 80 МПа. При интенсивной низкотемпературной пропилитизации туфов, независимо от их первичной размерности, формируется хлорит-ломонтитовая порода с пористостью 35 + 40% и прочностью в несколько МПа. Под действием высокотемпературных терм и алевритовые, и крупнообломочные туфы преобразуются в прочные ($R_c > 100$ МПа) вторичные кварциты с пористостью 10 + 15%. Однако алевритовые и псаммито-псефитовые породы перерабатываются быстрее (первые в силу значительного содержания неустойчивого стекловатого материала, вторые – вследствие высокой проницаемости), чем крупнообломочные туфы» [Фролова и др., 1999, с. 40].

Итак, вторичные минералы являются: 1) полезными ископаемыми; 2) минералами, изменяющими свойства первичных пород и формирующими их новые инженерно-геологические характеристики; 3) минералами-индикаторами геологических ситуаций, в которые попадала материнская порода после своего образования. Как эти три ипостаси существуют и увязываются покажем ниже на примере цеолитов – одной из самых распространенных групп минералов, формирующихся преимущественно в условиях низких температур и давлений, и насчитывающей более 40 минеральных видов, отличающихся особенностями химического состава и кристаллического строения.

Глава 8

Типы геологических обстановок образования месторождений и проявлений цеолитов

В 60–70-х годах прошлого века благодаря применению в геологии рентгеновских методов было установлено, что многие кремнистые породы, принимаемые за кремневые туфы, опоки, трепела, оказались состоящими (часто до 80% и более) из цеолитов. Последующие исследования показали, что роль цеолитов в строении осадочной оболочки земли нельзя недооценивать. В зоне литогенеза при температурах минералообразования до 300–350°C и давлениях до 4–6 кбар, новообразованные цеолиты занимают те же позиции и объемы, что полевые шпаты в магматических породах. В осадочных и вулканогенно-осадочных породах цеолиты уступают по распространению только минералам кремнезема, полевым шпатам и глинам. Это открытие совпало с широким использованием в промышленности синтетических цеолитов в качестве молекулярных сит и сорбентов, что послужило поводом к пристальному вниманию и изучению природных месторождений этого сырья.

Одна из первых генетических классификаций цеолитов была разработана А.Е. Ферсманом в 1925 г. Э.Э. Сендеров и Н.И. Хитаров в 1970 г. предложили вариант классификации с учетом новых представлений о геологии и минералогии цеолитов. Затем последовали обобщения А.Г. Коссовской [1974, 1975], Р.А. Шеларда [1971, 1973], Ф.А. Малтона [1973], А. Ииджимы [1978], Р. Хейя [1978], А.С. Михайлова [1978, 1980]. В 1980 г. вышла специальная работа В.А. Супрычева и С.И. Кирикилицы [1980], в которой детально обсуждены достоинства и недостатки существовавших к этому времени классификаций, приведены многочисленные примеры месторождений цеолитов различного происхождения и дана своя интерпретация их генетических типов. Н.Ф. Челишев [1987] подошел к этому вопросу с учетом промышленной и технологической перспективы использования цеолитов.

Выводы, содержащиеся в перечисленных обобщающих работах, и большое количество публикаций по отдельным вопросам геологии и минералогии цеолитов, появившиеся в последние годы, позволили обобщить представления о разнообразии геологических процессов, условиях и закономерностях, при которых могут встречаться цеолиты в природе, и обобщить их (табл. 4.2).

Как видно из таблицы (впервые опубликованной в работе [Сендеров, Петрова, 1990]), можно выделить три основных типа специфических геологических обстановок, с которыми связывают образование цеолитов. Во-первых, это процессы, сопровождающие становление магматических пород, их завершающие стадии, во-вторых, – гидротермально-метасоматические процессы. Здесь цеолиты образуются благодаря обменным реакциям между нагретыми от разных источников циркулирующими трещинными или застойными поровыми водами и окружающими их породами, а так же осаждающиеся непосредственно из гидротермальных растворов. Наконец, в-третьих, – процессы, происходящие в зоне литогенеза – зоне существования осадочных пород. Этот тип охватывает все способы формирования цеолитов в постседиментационном становлении и эволюции осадочных и вулканогенно-осадочных пород.

За исключением случаев образования цеолитов на постмагматических стадиях и из гидротермальных растворов при заполнении пустот, жил, а также садки в соленых озерах, остальные проявления цеолитизации обладают признаками непосредственного реакционного взаимодействия раствор–порода, и образовавшиеся цеолиты представляют собой типичные вторичные минералы. Для того, чтобы подчеркнуть особенности вторичного цеолитообразования и показать, что именно оно является главенствующим, ниже

**Типы геологических обстановок образования месторождений и проявлений цеолитов
[Сендеров, Петрова, 1990]**

Тип	Подтип	Месторождения и проявления		Ведущие цеолиты	Основные минеральные парагенезисы
1	2	3		4	5
Магматический	Позднемагматический и постмагматический	Собственно позднемагматические		Анальцим	Анальцим + пироксен + амфибол + плагиоклаз + апатит + магнетит (иногда нефелин, оливин, калиевый полевой шпат)
		Пегматитовые		Анальцим, бикитаит, телюпенкоит	Бикитаит + сподумен + кварц + альбит + родохрозит + зукриптит + фосфаты
		Выполнение пустот в миндалекаменных породах		Шабазит, стильбит, гейландит, натролит, анальцим, ломонит, томсонит, сколецит, мезолит, морденит, филлипсит и реже другие цеолиты	Широкий спектр цеолитов + смектиты + кальцит + арагонит + кристобалит + альбит + пренит
Гидротермально-метаморфический	Гидротермально-метасоматический	Активных гидротерм в зонах с повышенным геотермическим градиентом	на континентах	Встречаются все известные в природе цеолиты. Преобладают ломонит, стильбит, гейландит, морденит, вайрацит, анальцим, шабазит, сколецит, томсонит	Широкий спектр цеолитов + эпидот + хлорит + кварц + адуляр + смектиты
			в океанах	Филлипсит, натролит, томсонит, анальцим, шабазит, фожазит, ломонит, вайрацит, гейландит	Адуляр + селадонит + кристобалит + тридимит + смектиты + апофиллит
		Контактового метаморфизма, связанного	с оклорудными метасоматитами	Ломонит, стильбит, анальцим, эдингтонит, реже филлипсит, шабазит, гмеленит, гейландит, натролит	Эпидот + кальцит + кварц + смектиты + каолинит + галлуазит + серицит + кварц + кристобалит + тридимит + барит + карбонаты + опал + халцедон + хлорит
			с явдрившимися интрузивными телами	Вайрацит, ломонит, гейландит, стильбит, клиноптилолит, морденит	Зональность (от интрузии к ее периферии): амфиболиты ? (альбит + кварц + серицит + хлорит + эпидот) ? (пумпеллиит + пренит) ? вайрацит ? (альбит + кварц + хлорит + серицит) ? ломонит ? (клиноптилолит + морденит) или (гейландит + десмин)
		Наложенного гидротермального изменения, связанного с возобновлением тектонической активности региона		Гейландит, шабазит, филлипсит, анальцим, натролит, гармотом, феррьерит, ломонит, томсонит, гмеленит	Цеолиты + хлорит + кальцит, а также барит, сидерит, гиббсит, бемит, гематит, смектиты
	Динамический	Гидротермального изменения, приуроченного к зонам родингитизации, милонитизации, катаклаза		Анальцим, натролит, томсонит, ломонит, шабазит, реже, оффретит, эрионит, фожазит, жисмондин	Цеолиты + альбит + клиноцоизит + везувиян + хлорит + лектолит + пренит + кальцит + датолит + миллерит + анатаз
		Приуроченные к астроблемам		Клиноптилолит, гейландит, эрионит, морденит, ломонит, анальцим	Гидробиотит + ставролит + кварц + карбонат

Таблица 4.2 (окончание)

1	2	3		4	5
Осадочно-литогенетический	Катагенетический	Погребенных вулканогенно-осадочных и осадочных пород на континентах		Анальцит, ломонит, гейландит, вайрацит, десмин, клиноптилолит, морденит, эрионит	Знальность (снизу вверх): ломонит + альбит (адуляр) + хлорит + пренит ? анальцит + гейландит + адуляр + смектиты + опал ? клиноптилолит + морденит + опал + смектиты + селадонит В угольных пластах: кристобалит + тридимит + смектиты + глауконит, а также минералы урана, сульфиды Fe, Cu, Mo
		Тетригенно-карбонатного флиша		Анальцит, морденит	Цеолиты + кварц, реже селадонит, мусковит, калиевый полевой шпат, смектиты
		Осадков Мирового океана		Филлипсит, клиноптилолит, анальцит, гармотом, ломонит, эрионит, ковлесит	Цеолиты + смектиты + гидроксиды Fe и Mn, реже барит, палыгорскит, кристобалит, кальцит, глауконит, пирит, сидерит, фосфаты, сепиолит
	Диagenетический	Морских вулканогенно-осадочных и осадочных формаций:	кремнисто-карбонатных и кремнистых	Гейландит, клиноптилолит, морденит	Цеолиты + опал + кристобалит + глауконит; смектиты + иллит + глауконит; гидроксиды Fe и Mn, реже кальцит, сидерит, барит, фосфориты
			туфогенных	Клиноптилолит, морденит, реже гейландит, филлипсит, шабазит, анальцит, ломонит, феррьерит	Смектиты + опал + кристобалит
		Вулканогенно-лимнических осадков:	пресных и слабосоленых озер	Клиноптилолит, феррьерит	Смектиты + опал + кристобалит, реже лейкофиллит
			содовых озер и рассолов	Шабазит, эрионит, анальцит, филлипсит, реже клиноптилолит, морденит, натролит, гармотом	Калиевый полевой шпат, серпезит, трона, гипс, галдит, кальцит, доломит, смектиты, геннардит, целестин, флюорит и др.
		Гальмидитический	Граничных зон вода / осадок и взвесей		Клиноптилолит, филлипсит
	Гипергенный	Кор выветривания		Анальцит, натролит, клиноптилолит, шабазит	Цеолиты + монтмориллонит + бейделит + каолинит; клиноптилолит + иллит + хлорит + каолинит + адуляр + кристобалит + анальцит + давсонит
		Содового засоления		Анальцит, редко гейландит	Гипс, доломит, барит, целестин, флюорит, смектиты, карбонаты и бикарбонаты Na
	Переохлажденных осадков	Аллювиальных отложений		Клиноптилолит, анальцит, морденит	Цеолиты + кварц, реже селадонит; мусковит, калиевый полевой шпат, смектиты

кратко остановимся на характеристике каждого выделяемого типа и подтипа и приведем примеры характерных месторождений и цеолитопроявлений.

Магматический тип. Прямая связь цеолитов с процессами кристаллизации из расплава вызывает большие сомнения, так как максимальная температура устойчивости большинства цеолитов значительно ниже температур кристаллизации из магмы и образования собственно магматических минералов. Тем не менее, этот тип имеет право на существование, так как, с одной стороны, петрографические наблюдения, казалось бы, дают возможность в некоторых случаях трактовать кристаллизацию цеолитов как первично-магматическую, а с другой — экспериментальные результаты, правда, в отношении лишь единственного цеолита — анальцима, не противоречат такой возможности.

Собственно позднемагматические цеолитопроявления. Цеолитом, который теоретически может кристаллизоваться на последних стадиях магматического процесса, является анальцим. Так, экспериментальные работы [Roux, Gamilton, 1976] показали, что сосуществование анальцима с расплавом возможно, например, в интервале температур 600–640°C при давлении 5–13 кбар. Г. Готтарди и Е. Галли [Gottardi, Galli, 1985], ссылаясь на данные М. Жирода, приводят распространенные по всему миру 29 проявлений специфических пород, содержащих анальцим, по петрографическим признакам отвечающий первично-магматической кристаллизации. Это чаще всего небольшие гипабиссальные массивы щелочных габброидов, содержащие до 40% анальцима, выполняющего интерстиционные промежутки между фенокристаллами плагиоклаза (иногда нефелина) и темноцветных минералов, получившие название тешенитов, или лавовые потоки и жильные тела щелочных базальтоидов. Представителем такого типа проявлений являются цеолиты Талыша (Азербайджан), которые, по мнению М.А. Худавердиевой [1984], образовались из недосыщенного кремнеземом и богатого глиноземом щелочного расплава.

Детально условия формирования такого типа пород рассматривают Х. Хираи и С. Араи [Hirai, Arai, 1986] на примере щелочных базанитов юго-восточной Японии. Базаниты представляют собой порфировые породы, состоящие из вкрапленников оливина (10% объема породы, размер более 2 мм) и титанавгита (3% объема породы, размер 0,5 мм), погруженных в основную массу микролитов титанавгита, титанмагнетита, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, цеолитов (анальцима и

филлипсита), апатита и нефелина. Авторы предполагают, что анальцим и даже филлипсит в этих породах кристаллизовались при температурах ниже ликвидусных, возможно, на субсолидусной стадии по схеме: нефелин + полевошпат (плагиоклаз, калиевый полевой шпат) + $H_2O \rightarrow$ цеолиты (анальцим, филлипсит).

Первично магматическим считают анальцим тешенитов, анальцимовых тералитов, анальцимовых сиенитов, анальцимовых эссекситов Хибинско-Ловозерского комплекса [Пеков и др., 2004].

Существует и другая точка зрения на генезис анальцима в тешенитах и других магматических породах [Galli et al., 1978], согласно которой образование анальцима считается вторичным, происходящим благодаря замещению калия на натрий в первичном лейците. Как показали экспериментальные работы [Gupta, Fyfe, 1975], такое превращение лейцита в анальцим на контакте с содовым раствором или раствором, близким по составу к морской воде, при температуре 150°C происходит за несколько дней. Подтверждением возможности этого процесса в природных условиях является находка в центральной Италии тефритов с лейцитом и тех же самых пород, но с лейцитом, замещенным анальцимом [Cundari, Gratiani, 1964]. Т.Ю. Базарова [1983] высказала предположение о возможности совместной кристаллизации из расплава калиевого лейцита и натриевого, в котором натрий занимает позицию калия, оставаясь безводным. В постмагматическую стадию появляется возможность гидратации, и натровый лейцит превращается в анальцим. Это предположение, однако, не подкреплено экспериментальными данными.

Имеется косвенный геохимический метод проверки первичности анальцима. М. Форнацери и А. Понта [Fornasery, Ponta, 1960] показали, что содержание рубидия и цезия в анальциме, замещающем лейцит, достаточно высоко (~1000 г/т), в то время как первичный гидротермальный анальцим содержит всего 1 г/т рубидия и цезия.

Проверка первичности анальцима может быть основана также на экспериментально установленном факте обеднения состава высокотемпературной разновидности анальцима кремнеземом [Senderov, 1988]. В анальциме, кристаллизующемся при $T > 400^\circ\text{C}$, отношение Si/Al должно всегда быть меньше двух, в отличие от форм, образовавшихся в более низкотемпературных условиях.

Пегматитовые проявления цеолитов. Анальцим, встречающийся в ультрааплаитовых образованиях Ловозерско-Хибинского комплекса, рассматривается И.В. Пековым и его соавторами

как раннепегматитовый, кристаллизующийся из весьма сухого (не более 1,5–2% H_2O) остаточного расплава [Пеков и др., 2004]. Предполагается, что сходный генезис имеет и цезий-бериллиевый безводный цеолит – телюшенкоит. Уверенно пегматитовым цеолитом считают Li-цеолит – бикитаит. Все известные находки этого минерала сделаны в литиевых пегматитах, где он является наиболее поздним и заполняет мелкие трещинки совместно с эвкриптитом [Hurlbut, 1957; Liavens et al., 1968]. Такое же положение занимает (Li, Be с Р) цеолит – пахапасаит [Rouse et al., 1987] в бериллиеносных пегматитах.

Пегматитовый генезис натролита и ассоциирующих с ним цеолитов в настоящее время ставится под сомнение, а их находки в пегматитовых жилах нефелиновых сиенитов [Ферсман, 1952; Rogues, 1947] трактуются как поздние образования наложенных гидротермом. Это же справедливо и для домонита, описанного в гранитных пегматитах Карелии А.Е. Ферсманом [1952].

Выполнения пустот в миндалекаменных породах. Частично к этому проявлению цеолитизации мы уже обращались при описании генезиса цеолитовых глин (см. часть I, глава 4). О возможности возникновения цеолитов путем кристаллизации из растворов, образовавшихся при взаимодействии холодных вод с еще неостывшим магматическим материалом, свидетельствует ряд работ [Lenzi, Passagli, 1974; Alexeev, Djurova, 1975 и др.]. Этот способ образования цеолитов назван геовакклавным.

Сходную, но придающую несколько большее значение роли первичного расплава схему предлагают некоторые другие авторы. В частности, Ю.А. Мартынов с соавторами [1979] допускают возможность кристаллизации цеолитов из постмагматических растворов, отделяющихся от расплава в период его кристаллизации. В качестве примера они приводят цеолитовую минерализацию Бухтынской вулканотектонической структуры Приамурья, где цеолиты – шабазит, гейландит, морденит, жисмондин – выполняют миндалины в неаменных эффузивах. В отличие от натриевых вмещающих пород, цеолиты характеризуются высоким содержанием Са и К. Это связывается с высокой калиевостью цеолитообразующего раствора, которая, в свою очередь, является следствием особенностей распределения Na и К между силикатной фазой и раствором.

Подобные проявления цеолитизации широко распространены в природе, однако обычно валовое содержание цеолитов невысоко. Практический интерес они представляют только в случае разви-

тия мощных или протяженных тел. В качестве примера можно привести цеолитсодержащие базальтовые покровы Сибирской платформы триасового возраста, описанные В.И. Будниковым и Г.Г. Сысоловой [1980]. Эти покровы, изливавшиеся на обводненные осадочные и вулканогенно-осадочные породы пермского и нижнетриасового возраста, имеют среднюю мощность 1200 м и протяженность ~330 тыс. км². Количество пустот в них достигает 50% объема породы. Пустоты на 40–50% выполнены гейландитом, стильбитом, морденитом, домонитом, натролитом. Аналогичного типа покровы, содержащие 35–40% шабазита, известны в Приамурье (месторождение Середочное) [Снычков, Зайцев, 1987]. На Кяхтинском месторождении (Бурятская АССР), по данным А.В. Магера [1987], в верхних частях базальтовых потоков миндалины выполнены шабазитом, реже сколецитом или шабазит-сколецит-стильбитовыми с гейландитом образованиями. Содержание цеолитов здесь составляет 12% объема породы.

Возможно, что по сходному механизму частично формируется цеолитовая минерализация в шаровых лавах трапповой формации. В частности, по данным Г.Ф. Анастасенко [1978], цеолитизированные шаровые лавы тунгусских траппов накапливались в мульдобразных прогибах, заполненных сравнительно мелководными водными бассейнами. Нагрев этих вод под действием внедрившихся лавовых тел и последующее проникновение их в межшаровые пространства – процесс вполне реальный, тем более что шаровые лавы постепенно перекрываются мощными покровами базальтов, служащих как экраном для термальных потоков, так и дополнительным источником тепла. Косвенным свидетельством возможности такого образования цеолитов является приуроченность их максимального количества к наиболее разогретым участкам шаровых лав – подушечным агломератам.

Разновидностью описанного типа, вероятно, может считаться так называемая аутометасоматическая цеолитизация. Цеолиты – натролит, альцим, томсонит и некоторые другие – образуются при метасоматическом замещении первичных алюмосиликатов, в первую очередь фельдшпатов. Содержание цеолитов может быть значительным. Минералообразующие растворы при этом генетически связаны с остывающим магматическим телом.

В качестве характерной черты цеолитизации этих проявлений, в отличие от других месторождений гидротермального генезиса, принимается то, что процесс считается почти неразделенным во

времени от становления исходной породы и предположительно является следствием одного и того же магматического события. Однако доказательств непосредственной приуроченности цеолитизации к процессу остывания магматической породы основаны при описании таких месторождений лишь на умозаключительных построениях, не подкрепленных физико-химическим анализом, и не могут рассматриваться как окончательные. Нельзя исключить, что подобные проявления цеолитизации могут все же быть вторичными и формироваться в достаточно остывшей породе в результате вспышки гидротермальной активности под влиянием событий, не связанных непосредственно с остыванием магматической породы.

Гидротермально-метаморфический тип. В качестве метаморфической составляющей этого типа мы, вслед за В.А.Супрычевым [1980], имеем в виду контактовый и геотермальный метаморфизм. И контактовый, и геотермальный метаморфизм невозможны без действия гидротермальных растворов. Метаморфизирующие толщи пород обычно пронизаны развитой системой трещин, которая является проводником подземных вод различного типа. Метеорные, морские и отчасти ювенильные воды, нагреваясь от источника, ответственного за метаморфизм, образуют конвективные потоки, которые принято называть гидротермами. Термальные воды, вступая в реакции с окружающими породами, вызывают метасоматическое минералообразование. Поэтому, особенно в древних толщах, отличить гидротермальный метаморфизм от других его типов практически невозможно. В свою очередь, гидротермальный процесс как таковой можно наблюдать, пожалуй, только в зонах разгрузки современных гидротермальных систем. В случае контактового метаморфизма источником, активизирующим гидротермальный процесс, является остывающее интрузивное тело. Вследствие этого в окружающих породах отмечается не вертикальная, а концентрическая цеолитовая зональность. При геотермальном метаморфизме гидротермальный процесс развивается благодаря высокому геотермическому градиенту. Поэтому вертикальная зональность цеолитовых парагенезисов проявляется на значительно меньших глубинах: от поверхностных зон до 2–3 км. Такие условия обычно создаются в зонах континентальных окраин и островных дуг. Частным проявлением геотермального метаморфизма можно считать цеолитизацию в офиолитовых комплексах. Здесь смена степени метаморфизма вызвана высоким значением геотермического градиента в зонах спрединга, и метаморфическая зональность

выражается в смене сверху вниз цеолитовых ассоциаций на зеленосланцевые и ниже на амфиболитовые. Цеолиты приурочены к верхним горизонтам офиолитовых толщ – подушечным базальтовым лавам.

При геотермальном и контактовом метаморфизме цеолитизация может носить площадной характер, но исходные породы часто исключительно вулканогенные.

Для гидротермальной цеолитизации характерны трещинный контроль, локальное распределение цеолитов, разнообразие минералов в зависимости от состава исходных пород и вод, сближенность и наложенный характер высоко- и низкотемпературных цеолитовых парагенезисов, наличие в ограниченном пространстве сложных ассоциаций цеолитов и других гидротермальных минералов.

Из сказанного становится понятным, что выделение вариантов месторождений и проявлений цеолитов в табл. 4.2 сделано в достаточной степени условно – по преобладающему геологическому процессу, который ответствен за цеолитообразование.

Что касается метаморфизма погружения, то вопрос о так называемой “цеолитовой фации” обсуждался выше (см. часть I, глава 1). Здесь повторим лишь, что наиболее приемлемой представляется первоначальная, предложенная Ф.Тернером и др. [Файф, Тернер, Ферхуген, 1962] и поддержанная Г.Винклером [Винклер, 1969] трактовка цеолитовой фации. В этой трактовке к породам, метаморфизованным в условиях цеолитовой фации, относят породы, содержащие в качестве характерного минерала только ломонтит, который может образовываться стабильно при невысоких давлениях и температуре – 200°C. Геологи отечественной школы относят эти условия к катагенезу.

Цеолиты активных гидротермальных площадей. Детальная характеристика вторичного минералообразования в пределах континентальных активных гидротермальных систем дана в части II глава 5 настоящей работы. Ниже кратко повторим основные выводы и приведем наиболее типичные примеры.

Для континентальных гидротермальных систем характерна зональность в распределении новообразованных минералов, контролируемая динамикой движущихся растворов. Пластовая фильтрация вод порождает вертикальную зональность, выражающуюся в большинстве случаев в смене с глубиной глинистых минералов (главным образом каолинита) высококремнистыми цеолитами – клиноптилолит, морденит и др. в кислых

породах или шабазит, сколецит, гейландит, вайра-кит и др. в более основных. Более глубинные зоны изменения характеризуются развитием пропилитовой ассоциации (альбит, элидот, хлорит), в которую из цеолитов входит ломонтит. Ярким примером проявления такой зональности являются Паужетское месторождение на Камчатке (см. часть II, глава 5) и гидротермально измененные породы Новой Зеландии. Трещинная фильтрация вод приводит к околотрещинной цеолитовой зональности, в которой цеолитовые парагенезы смещены, и такой относительно высокотемпературный цеолит, как ломонтит, может быть встречен в породах вблизи поверхности. С.Ф. Главатских и М.И. Раевский [1980] описывают следующую зональность цеолитовых ассоциаций Долины Гейзеров (Камчатка), наблюдающуюся в дацитовых туфах по мере удаления от питающей трещины: кварц + адуляр + ломонтит → морденит + клиноптилолит + монтмориллонит → клиноптилолит. В большинстве случаев трещинная и вертикальная зональности накладываются на одном и том же цеолитопроявлении, дополняют и осложняют друг друга. Например, широко известная вертикальная зональность в гидротермалитах Исландии (сверху вниз): шабазит → цеолиты группы натролита → стильбит → ломонтит [Kristmannsdottir, Tomasson, 1978] сечется околотрещинными измененными зонами, обогащенными ломонтитом [Гептнер и др., 1987].

Характерной особенностью гидротермалитов является наложенность цеолитовых парагенезов в пределах небольшого объема. В одной и той же каверне можно наблюдать 3, 4 цеолита, образующих взаимные прорастания или сменяющих друг друга в пространстве. Часто такая смена происходит даже в пределах одного и того же кристалла. Описаны постепенные, в одном зерне, переходы сколецита в мезолит, низкокремнистого гейландита в высококремнистый и т.п. Эволюция гидротермальной цеолитовой минерализации в щелочных массивах детально описана и проанализирована И.В. Пековым с соавторами [2004]. Они показали, что в большинстве случаев смена цеолитов происходит на фоне спада температуры минералообразующих растворов. При этом Si/Al отношение мало чувствительно к щелочности среды, а эволюция состава крупных катионов со временем и падением температуры происходит по схеме $\text{Na} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{K}$. Поздние цеолиты обычно имеют кальциевый или калиевый состав. Очень большое значение указанные авторы придают родству кристаллических реше-

ток ранних и поздних генераций цеолитов. Более поздние цеолиты имеют меньшую плотность каркаса, чем ранние. Соответственно содержание воды от ранних цеолитов к поздним увеличивается.

Такие признаки гидротермальной цеолитизации, как наличие локальной вертикальной или трещинной зональности в распределении новообразованных минералов, наложение в пространстве различных минеральных парагенезисов, широкий спектр гидротермальных минералов, неравномерная степень изменения пород и, главное, приуроченность к зонам активного вулканизма, позволяют находить проявления цеолитизации этого типа не только в зонах разгрузки современных гидротермальных источников, но и в аналогичных древних системах. Например, описана гидротермальная цеолитизация центральной части стратовулканического комплекса Штиавницких гор в Словакии, где отмечены ломонтит и гейландит, замещающие плагиоклазы и амфиболы и развитые в трещинах лавовых брекчий амфибол-биотитовых андезитов [Samajova, 1981]. В Боровицкой кальдере Восточно-Родопской депрессии (Болгария) встречены цеолитизированные перлиты палеогенового возраста, содержащие клиноптилолит и морденит в ассоциации с гидротермальным монтмориллонитом, кристобалитом, калиевым полевым шпатом [Knapizski, Yanev, 1983]. Аналогичные породы описаны для Ягоднинских перлитов на Камчатке, возраст гидротермального изменения которых оценивается в 1 млн лет [Наседкин и др., 1988]. С действием активных гидротерм связывают цеолитизацию эоценовых пород Месхети в Ахалцихском районе Грузии [Татиашвили, Батиашвили, 1982]. В гидротермально измененных пермо-триасовых породах Кустанайской области А.Д., Коробов и В.Н. Краснова [1980] описывают смену в вертикальном направлении (сверху вниз) зоны кислотного выщелачивания с каолинитом и алунитом зоной гидротермальных аргиллитов, главный аутигенный минерал которой – монтмориллонит, глубже залегают гейландит-клиноптилолит-шабазитовые метасоматиты, переходящие в альбит-хлорит-ломонтитовые пропилиты.

Цеолитолиты этого типа из-за неравномерного распределения и, в связи с этим, относительно невысокого валового содержания цеолитов, а также из-за изменчивости цеолитовых ассоциаций, распространности малоэффективных для технологии видов не являются обычно промышленно перспективными. Исключение составляют те случаи, когда действие активных термальных растворов на гомогенные по составу туфы сочетаются

с геологическими структурами и гидрогеологическими системами, обеспечивающими цеолитизацию породы в существенных масштабах. Например, это имеет место в условиях кратерных или кальдерных водоемов или пластовых напорных вод в Долине Гейзеров или на месторождении Ягодное на Камчатке.

Гидротермальная цеолитизация в океанах изучена значительно слабее, однако по имеющимся данным можно заключить, что ей присущи те же закономерности, что и на континентах.

Характерным примером являются гидротермально измененные базальты скважин 417A, 417D и 418 DSDP, пробуренные на южном склоне Бермудского поднятия в Атлантическом океане. Н.Н. Перцев и В.Л. Русинов [1981], детально изучавшие вторичные минералы в этих скважинах, пришли к выводу, что формирование здесь цеолитов, калиевого полевого шпата и апофиллита – следствие локального низкотемпературного гидротермального процесса, наложенного на обычный фон подводного изменения базальтов. При этом термальные растворы представляют собой главным образом океанические воды. В качестве доказательств гидротермальной активности эти авторы приводят следующие факты: а) неравномерная степень изменения однотипных базальтов в близко расположенных скважинах (расстояние между скважинами 417A, 417D и 418 DSDP равно 250 м и 7 км соответственно); б) наличие трещинного контроля в распределении перечисленных минералов, приуроченность их к зонам дробления, брекчирования и тонкозернистым разновидностям базальтов; в) существование слабовыраженной вертикальной зональности, при которой калиевый полевой шпат отмечается в верхних частях базальтовых толщ и приурочен к зонам дробления и брекчирования, количество селадонита убывает с глубиной погружения, цеолиты приурочены к участкам сильных изменений среди слабо измененных базальтов в центральных частях скважин; г) температура вторичных преобразований, определенная по изотопии кислорода кальцитов из основной массы, равна 37–40°C, в то время как такие же замеры в Срединно-Атлантическом хребте дают значение 4°C.

Цеолиты – натролит, филлипсит – распространены в измененных брекчиях краев подупечных лав, в межподупечных брекчиях, образуют псевдоморфозы по вкрапленникам плагиоклаза. Анальцит в виде друз в пустотах и микропрожилках присутствует в измененных базальтах и также замещает в них плагиоклаз. Помимо этих минералов, Дж. Алт и Дж. Хонноред описали шабазит,

прерывисто распределенный по всей глубине скважины 417A.

Филлипсит в ассоциации с калиевым полевым шпатом описан в работе [Коссовская и др., 1984] в скважине 407 DSDP, находящейся на западном фланге срединно-океанического хребта. В этой скважине также отмечается указывающая на гидротермальную деятельность вертикальная зональность в распределении вторичных минералов (сверху вниз): сапонит → селадонит + глауконит → филлипсит + калиевый полевой шпат. Но нужно отметить, что в этом случае исходные породы в верхней зоне – толеитовые базальты, в центральной – толеитовые базальты с повышенным содержанием железа, в нижней – пиллоу-лавы.

В Тихом океане ярким примером гидротермальной цеолитизации служат измененные толеитовые базальты скважин 501, 504, 505 DSDP, пробуренных в районе Косториканского рифта [Куornosов, 1986; Kurmosov, Shevchenko, 1981]. Здесь встречены ломонит, томсонит, фожазит, натролит, филлипсит. Образование цеолитов идет в 2 стадии. Первая – “неокислительная” гидротермальная стадия протекает в базальтах на месте их изменения, т.е. в осевых и приосевых частях рифта в условиях высокого теплового потока. Новообразованные минералы распределены зонально (сверху вниз): карбонатная зона → цеолитовая → ангидрит + кварцевая с апофиллитом. Температура формирования минералов в выделенной зоне оценивается в 60–110°C. Здесь отмечены все перечисленные цеолиты, кроме филлипсита. Формирование филлипсита происходит, по мнению В.Б. Курносова, на втором – “окислительном” этапе под воздействием холодной морской воды, поступающей в базальты по тектоническим трещинам. Филлипсит в этом случае ассоциирует с гематитом и разноокрашенными смектитами.

В Тихом океане филлипсит встречен также в толеитовых и щелочных базальтах Императорских гор, Калифорнийского залива. Филлипсит в ассоциации с высококремнистым Са-гейландитом и вайрацитом отмечается В.Б. Курновым [1986] в прожилках и трещинках базальтов впадины Науру (район Маршалловых островов). Вайрацит и анальцит встречен этим автором [1994] в скважинах 858 A и D рейса 139 в центральной долине хребта Хуан де Фука. Томсонит в ассоциации с анальцитом отмечен С.Г. Сколотневым в гидротермально измененных базальтах хребта Массая.

Таким образом, главное отличие цеолитизации в районах активных гидротермальных систем океана от таковых континента состоит в том, что

в связи с основным составом исходных пород и преобладанием в составе гидротерм океанических вод набор новообразованных цеолитов невелик и включает в себя преимущественно низкокремнистые Na-, K- и Ca-разновидности: анальцит, натролит, филлипсит, томсонит; находки ломонтита, вайракита, гайландита, фожазита и гоннардита единичны.

Локализация гидротерм в ограниченном пространстве обуславливает локальное распределение цеолитов вдоль зон тектонических нарушений. Вертикальная зональность в распределении вторичных минералов выражена четко, но в ней участвуют, помимо цеолитов, калиевый полевой шпат, смектиты, карбонаты и ряд других минералов. Наиболее распространенный в гидротермальном океаническом цеолитообразовании цеолит – филлипсит приурочен к зонам гидротермальных систем, характеризующихся невысокими температурами, максимальные его количества приурочены к стекловатым участкам пиллоу-лав.

Одной из разновидностей цеолитизации в областях активных гидротермальных систем являются цеолиты, развитые в окolorудных краевых фациях пропилитов. Им присущи все признаки, характерные для гидротермального цеолитообразования: зональность, трещинный контроль в распределении цеолитов, зависимость их состава от состава исходных пород и растворов. Единственным отличием является то, что термальные растворы генетически связаны с гидротермами, ответственными за формирование рудных тел, и являются их конечной, наименее минерализованной и низкотемпературной ветвью. Эта связь приводит к образованию не вертикальной, а окolorудной концентрической метасоматической зональности, выражающейся в расположении более высокотемпературных пропилитовых ассоциаций (эпидот, альбит, хлорит, ломонтит) вблизи рудного тела, а низкотемпературных (высококремнистые и игольчатые цеолиты, смектиты) – по его периферии. Особенностью “пропилитовых” цеолитов является также их постоянная парагенетическая ассоциация с сульфидами: часто наблюдаются сростки и взаимные прорастания ломонтита, стильбита и других цеолитов с пиритом, халькопиритом, сфалеритом и прочими сульфидами.

В качестве примеров цеолитизации этого типа можно привести следующие районы где цеолиты (ломонтит, стильбит, натролит, гейландит, шабазит, сколецит, эддингтонит, томсонит и реже другие) сопровождают медно-молибденовое оруденение: Качконарский массив, Урал [Исмаил-Заде, Мустафаев, 1964; Фоминых, Свиридов, 1977],

Актогайское месторождение в Северо-Восточном Прибалхашье [Шиповалов и др., 1979], Панагюрско-Энтропольский рудный район в Болгарии [Токмакчиева, 1985]; железные руды: Тургай, КазССР [Каймаков и др., 1986]; вольфрамовое и золотое оруденение: Центральные Кызыл-Кумы [Воронков и др., 1978; Карабаев и др., 1985]; гмелинит и гармотом сопутствуют свинцово-цинковой минерализации: южная часть гор Апусени в Румынии [Cioffica et al., 1985]; имеются данные о гидротермальных цеолитолитах, сопровождающих урановые рудные тела [Андреева, Головин, 1979].

Цеолиты наложенного гидротермального изменения. К этому варианту цеолитизации предлагается относить такие ее проявления, когда гидротермальный процесс, приводящий к образованию цеолитов, оторван во времени от момента формирования исходных пород настолько, что материнские породы успели претерпеть весьма существенные преобразования, наиболее распространенные из которых – формирование древних и латеритных кор выветривания. Гидротермальный процесс, вызываемый возобновлением вулканической и тектонической активности регионов, накладывается на уже измененные породы, при этом отмечается их перекристаллизация, в частности бокситов, и замещение цеолитами. Характерным примером действия такого процесса являются цеолитизированные бокситовые толщи Северо-Онежского района СССР, изученные и описанные В.Х. Наседкиной [1978, 1980] и В.А. Супрычевым [1978, 1980], а также латериты западного Сенегала [Nahon et al., 1981]. Среди цеолитов в этих породах описаны преимущественно анальцит и натролит. Помимо этих минералов, В.А. Супрычев в качестве характерных цеолитов, приуроченных к элювиальным и хемогенно-осадочным бокситам и корам выветривания магматических пород, отмечает гармотом, гейландит, шабазит, филлипсит, феррьерит, томсонит, ломонтит. В породах этого типа обычен трещинный контроль в распределении цеолитов.

Цеолиты, образовавшиеся в процессе контактового метаморфизма, связанного с внедрившимися интрузивными телами. Формирование цеолитовой минерализации в этом случае является результатом как термального воздействия, так и метасоматических реакций привноса–выноса вещества, в результате чего нарушается изохимический характер процесса. Данный тип метаморфизма весьма схож с пропилитовым. Мощности зон изменения контролируются размерами внедрившегося интрузивного тела. Обычно наблюдается околоинтрузивная концентрическая зональность. В качестве

примера можно привести цеолитизацию, описанную в штате Колорадо, США [Utada, Vine, 1984], где штоки и дайки, внедрившиеся в полевоплатовые арениты, значительно их изменили. От контакта интрузивных пород во вмещающих аренитах наблюдается развитие следующих зон: амфибол → пренит + пумпеллит → аутигенный плагиоклаз + ломонтит → ассоциация цеолитов без ломонтита → слабоизмененная зона. Безломонтитовая ассоциация представлена анальцимом, гейландитом, стильбитом, морденитом, вайрацитом.

Сходную зональность во вмещающих породах можно наблюдать при длительном остывании крупных интрузивных тел. В работе [Barnes, Boles, 1984] отмечена смена кварц-альбит-ломонтит-пумпеллит-эпидотовой-минерализации в триасовых песчаниках цеолитовой (анальцим, натролит, мезолит, минералы группы гейландита) в перекрывающих более поздних юрских вулканогенно-осадочных породах.

Пример контактового метаморфизма был рассмотрен выше в дайковом комплексе Исландии (см. часть II, глава 6). Цеолиты этого типа в измененных породах различного состава выполняют роль цемента, замещают породообразующие минералы и стекло, встречаются в поровых и микротрещинных пространствах. Содержание цеолитов составляет 1–15%, редко до 40% объема породы. В связи с этим промышленная перспективность данного типа невелика.

В литературе неоднократно описана *связь цеолитов с породами типа милонитов, катаклазитов, родингитов, серпентинитов*. Перечисленные породы, как правило, отмечают зоны разноамплитудных разрывных нарушений, связанных с тектоническими процессами глубинного заложения. Их образование, по мнению многих исследователей, происходит не только благодаря динамическим нагрузкам, которые претерпевают породы при деформации сжатия или разрыва, но и под действием термальных растворов, для которых ослабленные зоны являются местами свободной циркуляции и разгрузки. Действие этих растворов и вызывает цеолитизацию. Детально процесс образования цеолитов в родингитах, сформированных в зоне контакта габброидов с милонитизированными рассланцованными серпентинитами мезозойского офиолитового комплекса полуострова Шмита (Северный Сахалин), рассмотрены Р.М. Юрковой и Б.И. Ворониным [1980]. Они считают, что анальцим и натролит формируются здесь в завершающую стадию родингитизации при преемственном от ранних этапов метасоматическом изменении габброидов в условиях понижающейся от 350 до

150°C температуры и под воздействием хлорсодержащих вод. Авторы описали замещение натролита анальцимом, которое объясняют кратковременным существованием повышенных давлений во время процесса родингитизации. Однако известно, что это превращение скорее должно быть результатом изменения состава раствора, повышения его температуры [Сендеров, Хитаров, 1970].

Сходные образования описаны в измененных габбро из Янаи, Синсиро, префектура Аита, Япония [Satoshi et al., 1979]. Здесь среди ультраосновных и основных серпентинизированных пород наблюдаются блоки измененных габбро объемом до 15 м³. В них встречаются жильные тела типа трещин заполнения, сложенные альбитом, клиноцоизитом, везувианом, хлоритом, лектолитом, пренитом, анальцимом, натролитом и томсонитом, с небольшим количеством кальцита, шабазита и апофиллита.

С выщелачиванием первичных и осаждением новообразованных минералов в тектонических трещинах связывается цеолитовая минерализация в катакластических офиолитах в Лигурии, Италия [Cortesogno et al., 1977; Argenti et al., 1986]. Здесь описаны жисмондин, шабазит, томсонит, стильбит.

Содержание цеолитов в породах подобного типа невелико (обычно первые проценты или доли процентов), поэтому их присутствие здесь имеет лишь минералогическое значение.

Среди *цеолитов постударных космологических формаций* В.А. Супрычевым [1980] описаны клиноптилолит, гейландит, эрионит, морденит, ломонтит, анальцим. Благоприятным условием для их образования Супрычев считает активизацию гидротермальных процессов, происходящую как вследствие разогрева пород и повышения теплового потока при метеоритном ударе, так и благодаря снижению давления из-за образования емкости кратера и повышению трещиноватости расположенных под ним горных пород. Эти процессы слишком кратковременны по сравнению с периодом, необходимым для образования цеолитов. Однако возникающие в результате разогрева пород при ударе различных космических тел стекловатые породы – импактиты – служат подходящей основой, по которой при гидротермально-метасоматических процессах могут в последующем развиваться цеолиты.

Обычно такого рода изменения невелики по объему, но бывает, что создаются условия, при которых в кратерных водоемах с течением геологической истории могут сформироваться небольшие месторождения. Такой случай описан А.А. Вальтером

тером и Ф. Н. Бобоничем [1979] в пределах Болтышской астроблемы в северной части Кировоградского блока Украинского щита. Здесь описана 15-м слоистая толща песчаноглинистых с карбонатами осадков, содержащая от 30 до 60% клиноптилолита. Генезис этой толщи комплексный. В него внесли вклад как процессы, связанные с образованием метеоритного кратера, так и последующие диагенетические преобразования осадков в озёрном водоеме. По подсчетам этих авторов, в результате взрывных явлений при падении метеорита благодаря сверхвысокобарическому сжатию могло образоваться 10^9 – 10^{10} т вещества, состоящего на 80% из конденсатов продукта селективного испарения перегретых гранитных расплавов, т.е. вещества щелочно-алюмосиликатного состава, которое отлагалось в бортах воронки и на кратерном валу. Реакция вод бессточного кратерного водоема с этим веществом создавала, по мнению авторов, щелочно-алюмосиликатную минерализацию вод, необходимую для образования клиноптилолита.

Осадочно-литогенетический тип. Цеолитизация данного типа наблюдается в осадочных и вулканогенно-осадочных породах, но она, как правило, связана с этапом литогенеза и развивается благодаря взаимодействию между компонентами исходной осадочной породы и пронизывающими ее растворами.

Вторичному минералообразованию на этапах катагенеза и диагенеза посвящена часть I настоящей работы, поэтому данные подтипы цеолитизации будут рассмотрены кратко.

Цеолитизация в вулканогенно-осадочных и осадочных погребенных породах происходит на стадии катагенетического изменения при погружении осадков на глубины от 200 м до 5–15 км. Характерными цеолитами являются клиноптилолит, гейландит, морденит, стильбит, анальцит, ломонтит реже другие. Для распределения этих минералов типична связанная с глубиной зональность. Известно [Справочник..., 1983], что меняющиеся в процессе погружения осадка физико-химические условия сказываются в первую очередь на характере изменения заключенного в нем органического вещества. Если условия диагенеза приводят к преобразованию погребенной гумусовой органики до торфа, то дальнейшее увеличение температур и давлений в зоне катагенеза постепенно изменяет последний до бурых углей (глубина погружения до 3 км), длиннопламенных (до 4 км), газовых (до 5 км), жирных (до 6 км) и т.д. до антрацита (до 15 км). Эти переходы коррелируют с изменениями в составе новообразованных минераль-

ных ассоциаций и характером новообразованных цеолитов. А.С. Запорожцева с соавторами [1961, 1963] на конкретных примерах Приверхоянья показали, что в платформенных и приплатформенных зонах, где мощность осадков невелика, породы преимущественно полурыхлые, а распределенные в угленосных пачках угли бурые или переходные от бурых к длиннопламенным, цеолиты обычно представлены стильбитом и гейландитом. В пригеосинклинальных зонах, где мощность отложений значительна, а угли по степени углефикации близки к газовым и первично-жирным, широким распространением пользуется ломонтит. В промежуточной зоне присутствует апидесмин, а в более глубокой встречается сколецит. Таким образом, по мере возрастания глубины погружения и степени переработки исходного материала пород более гидратированные и менее плотные цеолиты сменяются на формы с большим удельным весом и меньшим содержанием H_2O . Изменение состава цеолитов коррелирует также с изменением ассоциирующих с ними аутигенных слоистых силикатов. По данным А.Г. Коссовской [Эпигенез..., 1971], в приплатформенных разрезах Приверхоянья мощностью примерно 500 м наряду с гейландитом и десмином встречается монтмориллонит, в разрезах прогиба на глубинах более 2000 м в ассоциации с ломонтитом появляется сначала корренсит, а затем хлорит.

Как уже отмечалось выше (см. часть I), в зонах земной коры со спокойным тектоническим режимом часто наблюдается следующая смена цеолитсодержащих минеральных парагенезисов (от поверхности на глубину): гейландит+анальцит → ломонтит+альбит+хлорит → пренит + пумпеллит или неизмененное стекло + опал + монтмориллонит ± шабазит ± филлипсит → клиноптилолит + морденит+опал+монтмориллонит → анальцит + гейландит + опал + монтмориллонит + смешанослойные хлорит-монтмориллонит+хлорит → ломонтит+калиевый полевой шпат + хлорит. Нижние зоны обычно содержат ломонтит или ломонтит и анальцит, верхние – клиноптилолит и морденит. Гейландит при катагенетическом изменении пород отмечается редко, он более характерен для гидротермального преобразования исходных толщ.

Цеолиты в терригенно-карбонатном флише описаны в 1987 г. Р. Алфонсо в маастрихт-эоценовой формации Бихабо на Кубе. Исходным материалом для формирования ритмов флиша здесь явились обломки туфогенных более древних отложений меловых формаций, диагенетически измененных и содержащих клиноптилолит или

гейландит. Последующие трансгрессии вызвали погружение флишевых отложений на глубины более 1,5 км, что привело к преобразованию первичных цеолитов в анальцит и частично морденит. Автор сопоставляет такое преобразование с описанной A. Iidjima и M. Utada [1971] анальцит-гейландитовой зоной III (см. часть I, глава 1). Отличие же состоит в том, что образование обломочных и аутигенных цеолитов разорвано во времени и является следствием разных процессов. В описываемом месторождении Сигуаней Р. Алфонсо выделяет 3 пласта мощностью до 25–40 м каждый и протяженностью 7–8 км. Пласты состоят из туфов и туфоподобных аргиллитов и помимо анальцита и морденита содержат селадонит, мусковит, полевой шпат, реже монтмориллонит. Исследования Р. Алфонсо показали возможность использования сырья этого типа в цементной промышленности.

Основными цеолитами в осадках дна океана являются филлипсит и клиноптилолит. По данным M. Kastner [1979], на долю филлипсит- и клиноптилолитсодержащих пород приходится 2 и 1,5% глубоководных осадков, соответственно. Возможно, эти цифры несколько искажены, так как при расчетах количество филлипсита может быть завышено, вследствие более широкого его распространения в драгируемых поверхностных осадках. J. Boles [1977], оценивая распределение этих минералов в кернах буровых скважин дна трех океанов, считает, что количество в них клиноптилолита больше, чем филлипсита. Однако порядок цифр, данных M. Kastner, по-видимому, верен.

Филлипсит более характерен для осадков Тихого океана, где встречается в ассоциации с палагопитом, смектитами, оксигидроксидами железа и марганца, баритом. Здесь же в ассоциации с филлипситом описывают его бариевый аналог – гармотом. Возможно, он распределен достаточно широко, но в связи с тем, что его дифрактограмма сходна с филлипситовой, он пропускается при массовом описании образцов. В частности, J. Boles [1977] ссылается на работы R. Sheppard, E. Goldberg и G. Arreniis, которые в уже известных образцах океанического “филлипсита” определили от 1 до 15% NaO.

Клиноптилолит отмечен в значительных количествах в осадках и Тихого, и Атлантического, и Индийского океанов. Он ассоциирует преимущественно со смектитами, опалом, кристобалитом, тридимитом, палыгорскитом, сепиолитом, пиритом, сидеритом.

Анальцит встречается реже, но является все же обычным цеолитом океанических осадков. Он

приурочен в основном к карбонатным илам или древним вулканокластическим отложениям в Тихом океане, в отдельных образцах которых иногда составляет до 25% породы, ассоциирует с клиноптилолитом, реже филлипситом.

В сводке по цеолитам в глубоководных осадках Boles [1977] отмечает еще 2 цеолита, встреченных в осадках Тихого океана. Это домонтит, описанный в работе [Sand, Drever, 1978] в скважине 323 DSDP на глубинах 162 и 367 м в диатомовых илах, 322 м в песчаниках и 697 м в клиноптилолит-содержащих измененных до глин пеплах, и эрионит, определенный R. V. Rex с соавторами [1971] в скважине 60 DSDP на глубине 350 м в миоценовых измененных пеплах, где эрионит составляет ~20% породы.

П. В. Соколова и З. Н. Горбунова [1987] описали находку редкого цеолита коулсита в металлогенных пелагических глинах впадины Бауэр Перуанской котловины Тихого океана, где минерал встречен на глубине 0,2 м в ассоциации с железистым монтмориллонитом.

В целом можно заключить, что набор цеолитов, отмеченных в осадках океанов, значительно скуднее, чем в любых других цеолитопроявлениях. В распределении основных цеолитов океана – филлипсита, клиноптилолита и анальцита – установлено несколько важных закономерностей, которые наиболее полно подытожены в работе [Gottardi, Galli [1985] (табл. 4.3).

Поведение анальцита в глубоководных осадках близко к таковому клиноптилолита, но максимальные его содержания приурочены к меловым и юрским отложениям (рис. 4.1) при отсутствии корреляции между количеством анальцита и глубиной его захоронения.

M. Kastner [1979] приводит следующий порядок распределения филлипсита по осадкам разного типа: глинистые > глинисто-вулканогенные > карбонатные > кремнистые; клиноптилолита: карбонатные > глинистые > карбонатно-кремнистые (опал) > вулканогенные > кремнистые. Аналогичен ряд для анальцита: вулканогенные > карбонатные > карбонатно-вулканогенные > карбонатно-кремнистые > глинистые.

Эти ряды обосновывают и вывод о зависимости характера цеолитообразования от скорости осадконакопления (относительно высокой для карбонатных осадков и замедленной – для глинистых). Данный тезис находит несколько другую интерпретацию в работе [Petzing, Chester, 1979], которые считают, что, поскольку области с высокой скоростью осадконакопления и карбонатообразования обычно расположены вблизи островов или континентальных окраин, являющихся основными

Предпочтительные условия нахождения филлипсита и клиноптилолита в осадках океана
[Gottardi, Galli, 1985]

Филлипсит	Клиноптилолит
В глинистых осадках	В карбонатных и других осадках
Скорость осадконакопления < 10 м за 10^6 лет	Скорость осадконакопления > 10 м за 10^6 лет
В Тихом океане	Как в Атлантическом, так и в Тихом океанах
Между 50° с.ш. и 50° ю.ш.	На всех широтах
От верхнего миоцена до современных осадков	От меловых до нижнемиоценовых осадков
В осадках, содержащих стекло основного состава	В осадках, содержащих стекло риолитового состава или основного – (при избытке биогенного кремнезема)
Распространен от 100 м (максимально до 500 м) от поверхности раздела вода/осадок	Распространен от 100 м до более 1000 м от поверхности раздела вода/осадок

поставщиками кислого вулканического материала в осадки океана, то преобладание в них клиноптилолита обусловлено не скоростью осадконакопления, а обилием исходного для образования клиноптилолита кислого стекла. Эти авторы показывают, что намечается тесная связь в пространстве и времени между распределением клиноптилолита и филлипсита и развитием субзрального кислого и основного вулканизма. Пониженное по сравнению с Тихим океаном развитие

базальтового вулканизма в Атлантике объясняет, по мнению [Petzing, Chester 1979], малое распространение филлипсита в осадках Атлантического океана. Это связывается авторами с тем, что основным механизмом образования филлипсита в осадках океана являются относительно быстро протекающие процессы палагонитизации основного стекла.

Важным фактором, ответственным за кристаллизацию клиноптилолита или филлипсита, является концентрация кремнезема в морской воде и поровых растворах, которая локально может повышаться за счет растворения кремневых микроорганизмов. В условиях избытка кремнезема клиноптилолитом замещаются и основные стекла. Кроме того, медленно растворяющиеся падающие на дно океана кремниевые скелеты организмов могут служить субстратом для кристаллизации как филлипсита, так и клиноптилолита.

По мнению Э.Э.Сендерова, для объяснения разного возраста океанических осадков с филлипситом и клиноптилолитом можно привлечь кинетические факторы. Он считает, что по сравнению с реакциями кристаллизации клиноптилолита, скорость реакций, ведущих к образованию филлипсита, выше. Поэтому последний возникает быстрее после осадконакопления, чем клиноптилолит, т.е. филлипсит можно зафиксировать в более молодых осадках, а клиноптилолит – в более древних. Оба цеолита, являясь метастабильными, должны исчезать со временем (т.е. из наиболее древних осадков), превращаясь в более термодинамически устойчивые ассоциации, по-видимому, в полевой шпат и кварц [Senderov, 1988]. Действительно, по данным [Kastner, 1979], в океанах, как и на континентах, изменение условий минералообразования в зависимости от глубины погружения осадка отчетливо сказывается на составе

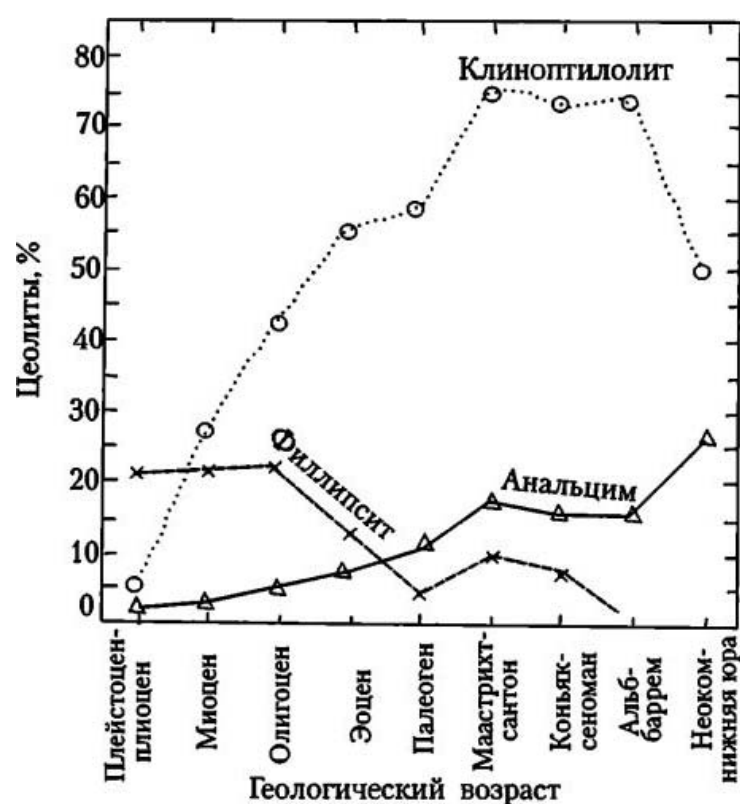


Рис. 4.1. Зависимость количества клиноптилолита, филлипсита, анальцима от возраста океанических осадков [Kastner, 1979].

цеолитов. Устойчивый на поверхности осадка филлипсит уже на глубине 4 м от раздела вода/осадок начинает медленно растворяться. Об этом свидетельствуют фигуры растворения на его гранях, четкость которых увеличивается с глубиной. При погружении до 500 м филлипсит практически исчезает, но параллельно с этим растёт количество клиноптилолита. Резкое падение количества клиноптилолита при приближении к глубине 1000 м свидетельствует о том, что в этих условиях он также неустойчив. Аналогичная зависимость наблюдается по мере увеличения возраста осадка. Это приводит различных исследователей к выводу о том, что так же, как и при катагенезе на континентах, по мере погружения и старения осадка в океане одни виды цеолитов могут продуцировать другие. По мнению М. Кастнер, такие переходы можно схематически представить следующим образом:

базальтовое стекло + растворенный кремнезем (первично биогенный) → филлипсит;

филлипсит + H_4SiO_4 → клиноптилолит;

клиноптилолит + Na^+ → анальцит + K^+ + H_4SiO_4 [Kastner, 1979].

Сходный механизм переходов предлагает Дж. Болс [Boles, 1977].

Помимо перечисленных реакций и палагонизации основного стекла, М. Кастнер считает возможным образование цеолитов в осадках океана путем следующих преобразований:

риолитовое или андезитовое стекло + H_4SiO_4 → клиноптилолит;

опал + $Al(OH)_4^- + K^+$ → клиноптилолит + кристобалит;

вулканический материал → анальцит [Kastner, 1979].

В заключение заметим, что цеолитсодержащие пелагические глины занимают обширные территории на дне океанов и являются потенциально перспективным сырьем.

Цеолиты морских вулканогенно-осадочных и осадочных формаций. В отличие от глубоководных условий океана цеолитизация в морских осадках характеризуется рядом специфических особенностей. Это высокая скорость седиментации, широкие вариации состава сносимого в морские бассейны и накапливающегося в них обломочного материала, более низкие, чем в океанах, значения солености и щелочности вод и поровых растворов, хорошая обеспеченность осадков свободным кислородом, связанная с постоянным притоком пресных вод, относительно небольшие глубины и высокая подвижность водной среды.

В сочетании с невысокими температурами и давлениями, господствующими в придонных осадках, эта специфика приводит к тому, что для диагенетического образования цеолитов в отложениях морей необходим в среднем более длительный промежуток времени, чем в океанах. Наиболее благоприятный для этого возраст — кайнозой — мезозой. После периода в 200–300 млн лет цеолиты оказываются неустойчивыми, и об их нахождении в морских отложениях, более древних, чем карбоновые, практически нет сведений.

Однако есть указания на существенно более молодой возраст цеолитизации в осадках. По-видимому, одними из наиболее молодых морских отложений, содержащими до 5% аутигенного клиноптилолита и единичные находки анальцита, являются алевропелитовые илы, изученные С.И. Рыбалко и Л.Г. Ткачуком [1979] в западной и северной частях Азовского моря. По мнению авторов, цеолиты здесь формируются на мелководном шельфе при скорости осадконакопления не более 0,5 мм/год уже в первые 3–3,5 тыс. лет благодаря раскристаллизации аморфного кремнезема и сорбции из окружающей среды Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Этому способствует высокое содержание в исходном осадке органического вещества, биогенного кремнезема и гидрослюд. На первых этапах образования аутигенных цеолитов происходит раскристаллизация аморфного кремнезема до бесформенных и овальных зародышей, из которых вырастают затем четко ограненные кристаллы размером до 1–2 мкм. С цеолитами ассоциируют аутигенные кальцит и пирит.

Известны находки цеолитов и среди четвертичных и неогеновых осадков современных морей. С.И. Шумейко и К.М. Шимкус [1979] изучили филлипсит-гейландитовую минерализацию в позднелиценевых–раннеллейстоценовых отложениях каньона Стромболи в Тирренском море. Цеолиты в количестве 20–25% объема осадка обнаружены в прослоях тефры и известковых нанопланктонных илов в турбидитных отложениях. Призматические кристаллики филлипсита не превышают в длину 0,01–0,02 мм и образуют веерообразные или радиальнолучистые микродрузы и крестовидные двойники прорастания. Пластинчатые кристаллы гейландита отмечаются значительно реже. Образование цеолитов происходит благодаря перекристаллизации андезитовой пирокластике (главным образом вулканического стекла андезитового состава), поставляемой в осадки при извержениях близлежащего вулкана Стромболи. По данным этих авторов, такого же типа осадки, но с более высоким (до 46 %) содержанием филлипсита, описаны

Дж. Циммелсом и Х. Куком и в северной части Тирренского моря. С.И. Шумейко обнаружил филлипсит и клиноптилолит в неогенных отложениях, вскрытых скважиной 380А бурового судна Гломар Челленджер в Черном море.

Клиноптилолит в ассоциации с монтмориллонитом и кристобалитом изучен в миоценовых мергелях и известковых илах Сицилии [Bellanca, Neri, 1979], при этом возможным источником кремнезема для их формирования авторы считают растворение радиолярий и спикул губок, присутствующих в породах.

Н.Н. Цихоцкая [1986] описывает массовые скопления клиноптилолита в бескарбонатных породах палеогена на северной окраине Донбасса и в северном борту Причерноморской впадины, а также в разнотипных карбонатных породах верхнего эоцена на северном берегу и в центральной части Причерноморской впадины на южном склоне Украинского щита, в т.ч. на Приазовском массиве. По мнению автора, образование клиноптилолита здесь происходило в процессе раннего диагенеза в наиболее мелководных фациальных условиях в щелочной среде, при окислительном режиме.

В молодых отложениях находки цеолитов носят единичный характер. Увеличение интенсивности диагенетического преобразования осадка по мере старения последнего приводит к тому, что цеолитизация в более древних (преимущественно раннекайнозойских и мезозойских) морских отложениях становится явлением типичным и ее примеры уже многочисленны во всех частях света [Супрычев, 1980]. По характеру вмещающих пород и механизму образования в них цеолитов среди таких отложений выделяются 2 типа: а) осадочные – кремнистые, карбонатные или смешанные кремнисто-карбонатные, б) вулканогенно-осадочные – туфогенные. Породы первого типа широко распространены и хорошо изучены на Европейском континенте. Цеолиты встречаются и в прибрежных (глауконитовые пески, глауконит-кварцевые песчаники, опоки, трепела, спонголиты), и в более глубоководных глинисто-карбонатных (писчий мел, глинистые известняки, мергели) фациях палеоморей. Содержание цеолитов в этих породах обычно оставляет единицы или первые десятки процентов, редко оно возрастает до 70 и даже 90%, причем максимальные количества, как правило, приурочены к зонам фациальных переходов и границам литологических комплексов.

Цеолиты – клиноптилолит и реже высококремнистый гейландит (в некоторых работах описаны также морденит, анальдим и ломонтит) – в виде

мельчайших (от тысячных до сотых долей миллиметра) кристаллов или их друз заполняют поровые пространства и микротрещинки в перечисленных породах, развиваются в полостях раковин и других органических остатков, ассоциируют, как правило, с глобулярным опалом А и СТ и монтмориллонитом, встречаются также вместе с глауконитом, пиритом, гидроксидами железа, фосфатами.

Большинство исследователей считает, что в кремнисто-карбонатных породах цеолиты образуются на различных стадиях диагенеза или путем прямой кристаллизации из щелочных растворов, или при замещении кремневых и силикатных (но не вулканогенных) матриц, или путем литификации кремниевых гелей [Супрычев, Кирикилица, 1980].

А.Ф. Перес [1981], основываясь на наблюдениях постепенных переходов агрегатов монтмориллонита в длиннопризматические кристаллы клиноптилолита, сделанных с помощью электронного микроскопа, предполагает возможность образования цеолита за счет глинистых компонентов осадка в результате твердофазового превращения монтмориллонитовых слепов в каркасы цеолитов. Такие переходы, по мнению А.Ф. Переса, могут происходить в граничных зонах кремнистых и карбонатно-глинистых отложений, где концентрируются и глинистое вещество, и биогенный опал А. При высоких рН не только растворяется опал А, но приобретает подвижность алюминий глин, который частично замещается кремнием в тетраэдрических сетках с последующей трансформацией структуры монтмориллонита в структуру цеолита. В качестве подтверждения высокой щелочности среды, в которой происходили описанные превращения, А.Ф. Перес указывает на высокую сохранность в цеолитолитах многочисленных остатков известковых водорослей – кокколитофорид, которые не могли бы уцелеть в нейтральных или кислых условиях.

В работе [Tonail, 1979] высказано предположение, что клиноптилолит в различных петрографических фациях прибрежных отложений сеномена на юго-восточной окраине Армориканского массива во Франции был образован вследствие диагенетических преобразований, сопровождавшихся растворением спикул губок и литификацией сферических стяжений кристобалита.

Совершенно иной (по сравнению с перечисленными) точки зрения на способ формирования аутигенной минерализации, в т.ч., цеолитов в породах такого типа придерживается В.И. Муравьев [1983]. Он обратил внимание на то, что

цеолитсодержащие породы – опоки, кремнистые глины, глауконитовые пески, трепела, мел, мергели и смешанные кремнисто-карбонатные породы, как правило, распространены в пространстве закономерно и составляют единую циклично построенную формацию. В каждом цикле наблюдается стабильная последовательность в размещении перечисленных пород: в нижней части цикла залегают глауконитовые пески с железными рудами, фосфоритами, опоками. Эти базальные слои перекрываются вторым этажом цикла – биогенными породами – мелом, мергелями, доломитами, спонгилитами и другими смешанными карбонатно-кремнистыми образованиями. Третья единица цикла, появляющаяся в разрезах только над биогенными породами, – кремневидные опоки и трепелы. Завершают цикл кварцевые пески и песчаники.

Существование такой последовательности В.И. Муравьев связывает с тектономагматической историей геологического развития регионов распространения формаций. Осадконакопление на начальной стадии циклов (по В.И. Муравьеву) сопряжено с погружениями крупных континентальных блоков и возникновением трещин глубокого заложения при растяжении земной коры. Эти процессы стимулируют активизацию вулканизма и связанных с ним эксгалационно-осадочных явлений. В результате формируются породы, максимально насыщенные вулканогенным материалом, – глауконитовые пески, фосфориты, железные руды. На втором этапе развития цикла наступает стабилизация геотектонического режима, затухает вулканическая и эксгалационная деятельность и в эпиконтинентальных бассейнах, занимающих максимальные (для цикла) пространства, формируются биогенные осадки (мел, мергели, спонгилиты, диатомиты). Третий этап характеризуется сменой условий растяжения коры на условия ее сжатия. Возникающие при этом блоковые движения активизируют процессы в трещинных зонах, но на фоне усилий сжатия их глубокого раскрытия не происходит. Поэтому вулканизм проявляется только в виде гидротермальной деятельности и продукты гидротермального подтока, обогащенные лишь одним кремнеземом, резко отличаются по составу от продуктов эксгалаций первой фазы развития цикла. На этом этапе возникают практически чисто кремниевые осадки – трепела, опоки. Завершающий этап цикла – перемещение подготовленного на предыдущих этапах материала в замыкающиеся бассейны седиментации и резкое доминирование обломочного осадкообразования.

Цеолиты в этой последовательности присутствуют в породах первых трех слоев, но максимальных скоплений достигают в базальном глауконитовом и третьем кремниевом горизонтах. Причем цеолиты встречаются не изолированно, а входят в специфические аутигенные минеральные парагенезисы: а) гидроксиды Fe + глауконит + цеолиты + опал + кристобалит; б) опал + кристобалит + цеолиты + монтмориллонит + глауконит; в) кварц + халцедон + кристобалит + опал + цеолиты + барит. Первые 2 парагенезиса характерны для базальных горизонтов циклов. По мнению В.И. Муравьева, парагенезис "а" является следствием литификации продуктов, возникающих при взаимодействии термальных высокоминерализованных растворов с поверхностными водами, а парагенезис "б" – результат взаимодействия этих растворов с нестойкими минеральными компонентами осадка (вулканическим стеклом, силикатами). Образование парагенезиса "в", характерного для кремней, кремневидных опок, трепелов третьего слоя цикла происходит в результате литификации кремниевого геля, образующегося благодаря росту доли свободного кремнезема, поступающего в бассейн седиментации при активизации гидротермальной деятельности.

По данным В.И. Муравьева, разница условий минералообразования при формировании мало-кремневых глауконитовых песков и карбонатных осадков, с одной стороны, и высококремневых трепелов и опок – с другой, приводит к разному химическому составу содержащихся в них цеолитов. При отсутствии минералов свободного кремнезема в пластах отмечается высококремниевый Са-гейландит, в присутствии опала и кристобалита основной цеолит – клиноптилолит с высокими значениями отношений не только Si/Al, но и (Na + K)/Ca.

Таким образом, трактовка генезиса цеолитов в глауконитовых песках, кремнистых и известково-кремнистых биогенных морских осадках, данная В.И. Муравьевым [1983], никак не позволяет отнести цеолиты в этих породах к собственно осадочным образованиям, а предполагает их специфическое гидротермально-осадочное или гидротермально-диагенетическое происхождение, подразумевающее литификацию продуктов взаимодействия разноминерализованных термальных растворов с водами и реакционноспособными осадками эпиконтинентальных морских бассейнов.

По сравнению с другими типами цеолитизации цеолитолиты среди морских вулканогенных отложений (цеолитсодержащие туфы, туффиты, туфопесчаники и т.п.), пожалуй, наиболее распространены

и коммерчески значимы. К ним можно отнести клиноптилолитовые, клиноптилолит-морденитовые, реже анальцимовые цеолитопроявления Большого и Малого Кавказа [Али-Заде и др., 1978; Схиртладзе и др., 1977], Крыма [Байраков, 1980], Карпат [Шумейко, 1980; Шумейко, Деменко, 1979], Южной Туркмении [Раевский, Журавлев, 1977], США [Sheppard, 1973], Кубы [Argenti et al., 1986], Англии [Кнох, 1979], Турции [Guroi, 1977], Японии [Minato, Utada, 1971], Кореи [Noh, Kim, 1986] и целого ряда других регионов мира.

Цеолитизированные породы этого типа, как правило, занимают достаточно большие площади, имеют значительные мощности, цеолиты в них распределены равномерно. Их количество зависит от содержания исходного реакционноспособного материала и составляет в среднем для большинства известных месторождений 40–70%, достигая 90% и более объема породы. Аутигенные парагенезисы, в которых встречаются цеолиты, в этом случае достаточно бедны и включают из нецеолитовых минералов обычно только опал, кристобалит и монтмориллонит.

Все исследователи, изучавшие цеолитопроявления этого типа, считают причиной формирования в них цеолитов присутствие пепловых частиц вулканического стекла, которые под действием морских вод и поровых растворов в процессе диагенеза осадка преобразуются в цеолиты. Минеральный состав цеолитов зависит от состава исходных стекла и растворов.

Одним из первых обратил внимание на механизм цеолитообразования в условиях диагенеза туфогенных осадков А.Ииджима [Iijima, 1971]. На примере клиноптилолитизации пепловых частиц стекла в меловых породах острова Хоккайдо он показал, что этот процесс включает несколько стадий, идущих во времени как последовательно, так и параллельно. Первоначальный состав поровых растворов, вступающих в реакцию со стеклом, по его мнению, совпадал с составом морской воды. В результате этих реакций в краевых зонах частиц стекла образовывались опал и монтмориллонит. При дальнейшем прогрессивном растворении стекла между ним и поровым раствором шел обмен катионами. Стекло поставляло в раствор Si, K, Na, а сорбировало Fe, Mn, Mg, H₂O. Минерализация и pH поровых растворов становились все более высокими. Возникали условия, благоприятные для формирования клиноптилолита, как по реликтам стекла при их перекристаллизации, так и в поровых пространствах благодаря непосредственному осаждению из поровых растворов. В результате этих процессов образуются 2 генера-

ции клиноптилолита с разным содержанием кремнезема и, соответственно, разным отношением Si/Al = 4,86 для псевдоморфоз и 4,74 для кристаллов в поровых пространствах. Менее заметная, но все же существующая разница наблюдалась и в распределении обменных катионов.

Механизм, предложенный А.Ииджима, предполагает, во-первых, растворение стекла и последующую перекристаллизацию его в клиноптилолит, во-вторых, осаждение клиноптилолита из поровых растворов.

Позднее С.И. Шумейко и И.Д. Деменко [1981] высказали мнение, что процесс замещения может происходить и без предварительного полного или частичного растворения стекла. Используя десятикратные увеличения растрового электронного микроскопа, эти авторы установили, что в цеолитолитах частички стекла без изменения своих первичных очертаний переходят в блоковые агрегаты мелчайших (0,2–1 мкм и менее) кристаллов клиноптилолита (или морденита), ориентированных субпараллельно наиболее развитой грани [010] и подчиняющихся в своем расположении нарушениям в стекле, трещинкам, зонам дислокаций и т.п.

Использование высоких разрешений сканирующего электронного микроскопа позволили Н.Ф.Челишеву и А.В.Маликову [1987] установить новые детали процесса цеолитизации стекла и выявить не только субпараллельно ориентированные агрегаты, но и целую иерархию структурных единиц агрегатов цеолитов, замещающих стекло. Самой мелкой единицей структуры замещенного стекла, выявленной при увеличении в 10⁴ раз, являются таблитчатые округлые микрокристаллиты, плотно упакованные, но с неявными границами при срастании. Агрегируясь, эти микрокристаллиты переходят в более сложные образования – уплощенные срастания, которые, в свою очередь, служат составными частями более крупных структурных единиц – объемных агрегатов. Уплощенные срастания упакованы в этих агрегатах субпараллельно и неплотно. Сами же объемные агрегаты при неплотной упаковке беспорядочно ориентированы относительно друг друга. Эти 3 взаимосвязанных образования развиваются непосредственно по матрице замещаемого стекла (или, по терминологии Н.Ф.Челишева и А.В.Маликова, в межжеодовом пространстве). Объемные агрегаты постепенно перерастают в хорошо образованные кристаллы, распространяющиеся внутрь жеод. При этом кристаллы как бы продолжают объемные агрегаты и частично сохраняют их ориентацию.

На основании этих наблюдений Н.Ф. Челищев и А.В. Маликов [1987] предлагают следующую схему преобразования вулканического стекла в присутствии поровых растворов при диагенетическом преобразовании туфогенных пород. На первой стадии цеолитизации происходит замещение частиц вулканического стекла субпараллельно расположенными микролитами клиноптилолита. Высокая энергия Гиббса образования междукристаллитных границ обуславливает возможность агрегации микролитов и перекристаллизации их в более крупные образования с существенно меньшей поверхностной энергией – в объемные блоковые срастания, крупные кристаллы. Различие в плотностных характеристиках исходного стекла и новообразованных цеолитов приводит к возникновению уже на первых стадиях процесса цеолитизации контракционных трещин и микрожеод. Эти пространства заполняются цеолитами, образованными благодаря перекристаллизации объемных агрегатов и при существенном участии жидкой фазы. Значительно реже образуются друзы и кристаллы цеолитов на стенках первоначально существовавших пустот.

Таким образом, Н.Ф. Челищевым и А.В. Маликовым установлено, что основная часть микрожеод – жеоды перекристаллизации, при возникновении которых и образуется система наиболее крупных пустот в туфе. Показана тесная связь между процессом цеолитизации стекол и формированием цеолитов в свободных пространствах. Эти построения обобщены Н.Ф. Челищевым и А.В. Маликовым в виде схемы (табл. 4.4).

Роль раствора в реакциях превращения вулканического стекла в цеолиты может быть неодинаковой. В одном случае, когда параметры раствора таковы, что он может осуществлять транспорт компонентов на заметные расстояния, область растворения и область кристаллизации локально разобщены. Наблюдается кристаллизация цеолитов в поровых пространствах, трещинах,

пространственно не связанная со стеклом. В других случаях, когда растворимость алюмосиликатных компонентов ниже или когда количество раствора мало, переноса вещества на заметные расстояния не происходит. Растворение стекла в пленке раствора и рост кристаллов происходят по соседству, из-за чего новая фаза наследует форму исходной частицы.

Цеолитолиты вулканогенно-лимнического генезиса. Среди этого типа отложений до недавнего времени были известны только образования высокоминерализованных щелочных содовых озер, которые широко распространены в США и Африке. Но в середине 80-х годов на территории Монгольской Народной Республики была открыта новая крупная цеолитоносная провинция [Зайцев и др., 1986; Петрова, Амарджаргал, 1990], генезис цеолитов в которой не вызывал сомнения. Многочисленные находки верхнеюрской – нижнемеловой пресноводной озерной фауны, содержащейся в цеолитоносных пластах, и отсутствие каких-либо признаков более позднего засоления водоемов, безусловно, указывали на то, что цеолиты образовались благодаря диагенетическим преобразованиям при взаимодействии пресных или низкоминерализованных слабощелочных (рН не более 8) озерных вод с трахилипаритовым стеклом пеплов. Генезис этих проявлений в значительной мере аналогичен описанному выше генезису цеолитов в морских осадках; естественно, что свойства цеолитолитов в этих случаях почти одинаковы. Детально особенности цеолитоносной провинции Монголии будут описаны в следующей главе, а особенности формирования цеолитов при изменении кислого стекла в нейтральных и слабощелочных средах мы рассматривали в главах 3 и 4, части I. Возможно, такой же генезис, как в Монголии, имеют цеолиты, описанные в работе [Samajova, 1981] в кислых вулканических породах горы Кремнице-Врх (Чехословакия), которые, как полагает автор, образовались при диагенезе стекла в пресноводной среде.

Таблица 4.4

Схема многоуровневости в строении цеолитизированных туфов [Челищев, Маликов, 1987]

Относительное время существования процесса $t_3 > t_1$					
Псевдоморфное замещение вулканического стекла субпараллельными микрокристаллитами клиноптилолита и образование контракционных микропустот	→ время $t_3 > t_2$	Агрегация микрокристаллитов в уплотненные срастания с неявными междукристаллитными границами	→ время $t_2 > t_1$	Перекристаллизация агрегированных микрокристаллитов с образованием микрожеод и новой системы микропустот (основной процесс)	Образование друз кристаллизации на стенках микротрещин (побочный процесс)

Увеличение минерализации и щелочности среды, активизирующее, как процессы растворения стекла, так и реакции между стеклом и раствором, также приводят к формированию по стеклу и в жеодах набора цеолитовых минералов. Механизм такого преобразования стекла экспериментально изучен Г.Н. Кировым с соавторами [1984], которыми показано, что в заметно щелочных (гидроксидных и карбонатных) растворах Na и K превращение перлита осуществляется в следующей последовательности: стекло → филлипсит, клиноптилолит → морденит → K-полевошпат (+ кварц). Образованию филлипсита благоприятствуют более щелочные гидроксидные растворы, клиноптилолита – карбонатные. На всех ступенях превращения под влиянием этих растворов четко выступают стадии растворения стекла.

В естественных условиях эти процессы можно наблюдать в отложениях содовых и соляных озер, таких, например, как цеолитолиты ряда озер Колорадо, Калифорнии, Невады, Африки и некоторых других регионов, где образование цеолитов является следствием взаимодействия щелочных (рН 8,9–10,1) карбонатных (бикарбонатных) вод или рассолов современных или палеозер с кислым (трахитовым) стеклом [Нау, 1966]. Характерными цеолитами являются анальцит, филлипсит, шабазит, эрионит. Значительно реже отмечается клиноптилолит. Как уже было показано выше при

рассмотрении способов формирования цеолитовых глин (см. часть I, глава 4), Р.Хэй [Hay, 1966] связывает образование цеолитов в осадках содовых озер с полным растворением кислого вулканического стекла и осаждением цеолитов из пересыщенных растворов.

Р.Сурдам и Р.Шепард [Surdam, Sheppard, 1978] считают наиболее благоприятными условиями для формирования филлипсита относительно низкую активность кремнезема и щелочноземельных элементов в поровых водах. Клиноптилолит образуется при высокой активности кремнезема и щелочноземельных катионов. Для образования эрионита благоприятны промежуточная активность SiO_2 и низкая – двухвалентных катионов.

Помимо цеолитов, характерными аутигенными минералами в отложениях содовых озер являются альбит, K-полевошпат, кварц, карбонаты и некоторые борные минералы. В отдельных случаях в распределении цеолитов наблюдается пространственная зональность (например, K-полевошпат сменяется анальцитом в периферических частях туфогенных отложений Вилкинс-Пик-Мэмбер формации Грин-Ривер Колорадо [Нау, 1966]). Цеолитолиты озера генозиса, сформированные пресных и щелочных водах, отличаются по многим признакам (табл. 4.5).

Цеолитовая минерализация, сходная с продуцированной содовыми озерами, может наблюдаться и в отложениях небольших пресных озер, если

Таблица 4.5.

Сравнительная характеристика цеолитовой минерализации отложений пресных и содовых озер

Особенности минерализации	Отложения озер	
	щелочных	пресных
Основные цеолиты	Анальцит, филлипсит, эрионит, шабазит, клиноптилолит	Клиноптилолит
Редкие цеолиты	Натролит	Феррьерит
Положение в разрезе	Встречаются как в туфогенных, так и в осадочных частях разрезов	Встречаются исключительно в туфогенных частях разрезов
Положение в породе	Заполняют поры, каверны и другие пустоты, образовавшиеся благодаря полному растворению исходного стекла	Образуют псевдоморфы по пепловым частицам стекла и оторочки поровых пространств
Парагенетические ассоциации	K-полевошпат, альбит, карбонаты и некоторые минералы бора, минералы кремнезема	Опал, кристобалит, монтмориллонит, гидрослюда
Зональность в распределении аутигенных минералов	Отчетливая, зависит от изменения состава исходных пород и растворов	Отсутствует
Механизм образования цеолитов	Полное растворение исходного стекла и переположение аутигенных минералов	Частичное растворение и псевдоморфное замещение стекла без заметного перераспределения материала

их воды будут погребены под раскаленными лавовыми потоками. Испарение воды и резкое увеличение температуры и минерализации растворов при этом приводят к совершенно иным условиям минералообразования и формированию шабазита, эрионита, К-полевого шпата.

Цеолиты, образованные в процессе гальмиролиза Примером цеолитизации в условиях гальмиролиза является образование филлипсита, ассоциирующего с палагонитом. Детально этот вопрос был описан выше (см. часть I, глава 3). Было показано, что точки зрения на механизм образования собственно палагонита у разных исследователей близки. Это гидратация исходного стекла, сопровождающаяся диффузионно-инфильтрационным обменом компонентами между стеклом и окружающей водной средой. Однако взгляды на генезис цеолитов в последующих процессах расходятся. Большая часть исследователей полагает, что филлипсит образуется в полостях и трещинах внутри стекла и палагонита путем кристаллизации из поровых растворов, возникших из морской воды при палагонитизации стекла. Существует и иная точка зрения, согласно которой цеолитообразование в этом процессе – следствие кристаллизации алюмосиликагеля, образовавшегося в подводных условиях из стекла с привнесом К из морской воды. Превращение стекла сводится к ряду стадий, происходящих как последовательно, так и параллельно (см. часть I, глава 3).

Каким бы ни был механизм образования филлипсита при палагонитизации стекла, эти процессы наблюдаются только в тех участках дна океанов и морей, где в соприкосновении с водой находятся излившиеся лавовые потоки, преимущественно базальты с характерной шаровой отдельностью, в которых внешнюю часть шаров составляет реакционноспособное сидеромелановое стекло. Менее ясно, на какой основе формируется филлипсит в поверхностном слое глубоководных осадков. В.Д. Шутов [1980], исследуя образцы современной глубоководной красной глины, обнаружил, что одной из начальных форм образования филлипсита являются глобулы размером 0,1–0,2 мм, сложенные аморфным гелеподобным материалом, из которого постепенно выкристаллизовываются розетковидные сростки кристаллов филлипсита. В.Д. Шутов предположил, что первоначальной основой этих глобул была тонкая базальтовая гиалокластика, гидратация и аморфизация которой привела к обособлению шаровидных стяжений геля. Такая точка зрения согласуется с нашими данными, изложенными выше (см. часть I, глава 4).

В то же время абсолютно идентичные стяжения В.Д. Шутов [Коссовская и др., 1980] наблюдал в придонном слое меловых осадков Индийского океана, однако биогенный источник этих стяжений не вызывал сомнения, так как наблюдались все переходы от собственно опаловых скелетов радиолярий через гелевые "шары" до округлых друз кристаллов цеолитов. Но в этом случае гель раскристаллизовывался с образованием не филлипсита, а клиноптилолита. Такие же клиноптилолитсодержащие радиоляриты наблюдались в приповерхностных зонах четвертичных и миоценовых осадков Тихого океана [Петрова, 1988]. Попытка объяснить механизм формирования цеолитов из биогенного опала сделана в части I, глава 3.

Цеолиты, кристаллизующиеся из гелей в придонных осадках, встречаются в характерных парагенетических минеральных ассоциациях. Для филлипсита это феррисмектит, а для клиноптилолита – палторскит, кристобалит, реже ферри- и магниевый смектит [Коссовская и др., 1980]. Указанные процессы палагонитизации стекла и начального цеолитообразования по опаловому субстрату присущи не только зонам гальмиролиза, где проявляются с наибольшей интенсивностью, они свойственны и более глубинным зонам, где аутигенное минералообразование происходит в условиях диагенеза и даже катагенеза.

Цеолиты кор выветривания. В корях выветривания пермско-триасовых туфов и гиалобазальтов в Тунгусской синеклизе, в ассоциации с глинистыми минералами, отмечалось развитие цеолитовой минерализации [Казьмин, Мухина, 1987]. Авторами сделана попытка моделирования этого процесса на основе расчетов по программному комплексу "Селектор". Было выявлено, что образованию цеолитов в гипергенных условиях благоприятствуют области с выровненным рельефом и высоким стоянием грунтовых вод. Это приводит к замедлению скоростей реакций минералообразования, в том числе замедлению выноса щелочей и повышению pH до величины не ниже 8,5. Наблюдается зональное распределение цеолитов (ломонтита, натролита, анальцима), зависящее от количества кремнезема в этих зонах.

А.С. Михайлов с соавторами [1981] в пределах коры выветривания карбонатных пород Воронежской антеклизы выделяют следующие зоны. I – начального выщелачивания карбонатов, мощность 0,5–2,5 м; II – глубокого выщелачивания карбонатов, мощность 0,5–1,5 м; III – полного выщелачивания или бескарбонатную, мощность 0,5–0,9 м. Приводится минеральный состав этих зон (табл. 4.6).

Минеральный состав зон выветривания у села Воробьевка [Михайлов и др., 1981]

Минералы	Зоны		
	I	II	III*
Кальцит	30–40	5	–
Монтмориллонит-гидролюда	40–50	55–60	25–30
Клиноптилолит	7–10	15–30	25
Фторкарбонат-апатит	1	5–7	10–15
Кристобалит	–	10–15	30

Примечание. * В самом верхнем горизонте зоны III мощностью 5–10 см содержание клиноптилолита снижается до 15–20%, а кристобалита – возрастает

Приведенный в таблице материал и другие факты позволили авторам показать, что в породах коры выветривания постепенно увеличивается количество клиноптилолита, монтмориллонита и других минеральных примесей, содержащихся в первичных карбонатных породах. Это происходит вследствие пропорционального уменьшения количества карбоната. В нижних зонах коры процесс идет в слабощелочных условиях, в верхнем горизонте рН среды изменяется до нейтральных или слабокислых значений. В результате количество цеолитов в верхней зоне начинает уменьшаться, и они частично преобразуются в опал или кристобалит.

Несколько иной процесс зафиксирован В.А. Супрычевым [1980] в Северо-Уральской деонской бокситовой провинции, образование которой происходило благодаря переотложению латеритного материала в мелководной зоне моря. Можно предположить, что здесь шабазит, филлипсит и феррьерит, содержащиеся в бокситах в количестве до 4,5%, образовались вследствие реакции морской воды с компонентами первичных латеритов.

В.А. Супрычев достаточно подробно анализирует случаи возникновения цеолитов в поверхностных условиях (например, разложение нефелинов щелочных пород до томсонита и филлипсита, выветривание плагиоклазов габброидов до шабазита, гейландита и ломонтита и другие случаи) и приходит к выводу, что при изучении гипергенных процессов нужно проводить очень тщательные геологические исследования, чтобы отличить результаты собственно выветривания от сходных с ними результатов низкотемпературного гидротермального преобразования пород.

Любопытный случай образования шабазита в гляциальных отложениях выявлен в Антарктиде [Diskinson, Grabes, 1997]. Аутигенные шабазит (в некоторых образцах до 18%) и кальцит обнаруже-

ны в свободном ото льда горизонте диамиктитов. Шабазит заполняет поры в матричных глинах. Как полагают авторы, эти поры образовались при повторяющихся циклах замерзания и таяния. Образование шабазита объясняется химическим выветриванием, происходящим в грунте вдоль пленок рассола (морской воды). Отложение минералов осуществляется на границе свободных ото льда и промерзших горизонтов.

В корях выветривания могут создаваться условия, благоприятные для образования концентратов цеолитов, которые по содержанию полезного компонента могут иметь практическое значение. Кроме того, интересны почвы, развитые на цеолитолитах. По данным болгарских исследователей [Анастасов, До Ванг Банг, 1984], илистая фракция таких почв может состоять почти целиком из клиноптилолита, а фракция с размером частиц 0,25–0,01 мм, кроме цеолита, содержит адуляр, плагиоклаз, кварц и другие минералы. Такие почвы благоприятны для растениеводства и получили название "цеолитик".

Цеолиты широко распространены в почвах и зонах повышенного засоления (такырах) районов содовых и соляных озер. В работе [Нау, 1966] приведены данные о высоком содержании (до 35%) альбумина в глинистых фракциях почв, развитых вблизи содовых озер в Калифорнии. По его мнению, благоприятными условиями для образования цеолитов в таких зонах являются аридный или семиаридный климат и высокая щелочность (рН 9,5 и выше) среды минералообразования.

Цеолиты в аллювиальных отложениях. Незначительные, не представляющие коммерческого интереса (в большинстве случаев единичные находки) количества цеолитов часто отмечаются в русловых, пойменных и дельтовых отложениях рек. В этих отложениях не наблюдается образования цеолитов "in situ", они транспортируются в места накопления движущимися водами и их со-

стая и генезис отражают таковы́е размываемых первичных цеолитолитов.

В качестве примера можно привести описанную С.И. Рыбалко и Л.Г. Ткачуком [1979] цеолитизацию в современных донных отложениях реки Кубани и ее правого притока реки Протоки вблизи впадения в Азовское море, где в алевроитах, содержащих кальцит, кварц, полевые шпаты, глауконит, опал и более 30 минералов тяжелой фракции, присутствует до 5% клиноптилолита. По мнению авторов, мелкие кристаллы цеолитов вынесены в авандельту из коренных залегающих, расположенных в верховьях реки Кубани и по берегам ее притоков. С.И. Рыбалко [1979] изучил также перетолженный клиноптилолит в алевроитовой составляющей антропогенных почв бассейна реки Удай, сходный с обломочным клиноптилолитом, обнаруженным А.В. Боровицким в аллювиальных наносах и почвах Колхиды, и с описанным Д. Сма- ле из русловых отложений в Ботсване.

Цеолиты такого типа обычно имеют размеры не больше 0,03 мм и представлены единичными кристаллами, обломками микродроз, в очень редких случаях наблюдаются пластовые тела и линзы, состоящие из цеолитовых и цеолитсодержащих валунов, галек и обломков, приносимых в зону седиментации водными потоками.

Заключая настоящую главу, отметим, что наиболее коммерчески значимыми являются цеолитолиты, образовавшиеся в условиях морских и

озерных бассейнов, т.е. цеолитолиты диагенетического подтипа. Среди них наиболее промышленно перспективны производные щелочных и содовых озер, где отмечен максимально широкий спектр новообразованных цеолитов, в том числе цеолитов с большим поперечным сечением каналов, таких как шабазит. В связи с тем, что в содовых озерах процесс образования цеолитов проходит в две стадии – сначала растворение стекла, а затем кристаллизация цеолита из обогащенного раствора, образующиеся месторождения являются наиболее богатыми (до 90% цеолита) и содержат минимальное количество примесей.

Цеолитизация в слабощелочных или близких к нейтральным озерах и морях происходит благодаря замещению цеолитами исходного пеплового стекла. Количество и качество цеолита полностью контролируется количеством и составом первичных пепловых частиц. Кроме того, в пепловых слоях имеется много других минералов-примесей, таких как кварц, монтмориллонит и др. Поэтому качество сырья бывает хуже (максимум 60–90% цеолита).

Перспективно также использование цеолитолитов, образовавшихся на основе стекловатых и миндалекаменных лавовых потоков. Однако в этих случаях распределение цеолитов очень неравномерно, оно во многом зависит от степени проницаемости исходных лав и температуры пропаривающих их растворов.

Месторождения цеолитов в Южной Монголии

Впервые описанная нами [Петрова, Амарджаргал, 1996] цеолитоносная провинция Южной Монголии является хорошим примером, иллюстрирующим особенности залегания, строения, минерального состава и других признаков некоторых типов цеолитовой минерализации.

К началу 80-х годов прошлого века цеолиты на территории Монголии были описаны в небольших количествах только в поровых пространствах эффузивных пород различного состава (магматогенный или миндалекаменный типы цеолитизации) [Багин и др., 1973; Салтыковский, Оролмаа, 1977; Салтыковский, Генштафт, 1985]. Промышленного значения эти проявления не имели. Первая находка значительных скоплений клиноптилолита вулканогенно-осадочного генезиса была сделана А.Г. Коссовской и А.А. Рассказовым в 1983 г. на северо-востоке Монголии вблизи оз. Их-Дзос-Нур [Зайцев и др., 1986]. Изучение геологического строения Монголии и минерального состава сделанной находки позволило А.Г. Коссовской обосновать возможность цеолитоносности территории Монголии, определить наиболее перспективные для цеолитообразования палеообстановки и возраст вмещающих пород и включить цеолитовую тематику в план работ Советско-Монгольской комплексной геологической экспедиции. Такие работы начались в 1984 г.

К настоящему времени на юге, юго-востоке и северо-востоке Монголии выявлено несколько десятков разномасштабных цеолитопроявлений. Большая часть месторождений генетически связана с вулканогенно-осадочными породами цаганцабской свиты, маркирующей возрастной интервал границы юры и мела (по данным В.Ф. Шувалова [1987] возраст цаганцабской свиты колеблется в интервале 138–124 млн лет). Наиболее перспективные в промышленном отношении цеолитопроявления имеют вулканогенно-лимничес-

кий генезис. Цеолитолиты, единичные находки которых сделаны в породах других возрастных интервалов, в большинстве случаев имеют гидротермальное происхождение и с коммерческих позиций представляют меньший интерес.

Генетические типы цеолитов Монголии и условия их образования

Вулканогенно-лимнический тип. Наиболее распространен. Образованию цеолитовых месторождений способствовала тектоническая и палеогеографическая обстановка территории Южной Монголии. Согласно современным представлениям, на границе поздней юры и раннего мела Восточно-Гобийский бассейн был сегментирован на участки с высокой и низкой степенью растяжения, разделенные переходной зоной [Johnson et al., 2001]. На северо-востоке территории, где собственно и локализованы цеолитовые месторождения, растяжение (рифтинг) выразилось в образовании серии суббассейнов, ограниченных крутыми сбросами (полуграбенами). В пределах этих бассейнов породы фундамента представлены преимущественно метаморфизованными девонско-каменноугольными островодужными сериями, несогласно перекрылись дорифтовыми осадочными породами – ниже-среднеюрскими конгломератами, песчаниками и карбонатными аргиллитами. Начало растяжения маркируется серией базальных конгломератов, резко переходящих в алеяриты и песчаники. Эти отложения интерпретируются как серии проградирующих озерных дельт, которые по латерали переходят в дистальные озерные фации.

Особенности вулканизма этого периода детально изучены М.С. Нагибиной с соавторами

[1977], Д. И. Фрих-Харом и А. И. Лучицкой [1978, 1983], В. Ф. Шуваловым [1982] и другими исследователями. Было показано, что процессы растяжения сопровождались интенсивным вулканическим породообразованием и накоплением мощных эффузивных потоков. Извержения в ряде мест носили подводный характер, стекловатый материал накапливался в водоемах, что создавало благоприятные условия для разложения реакционноспособного стекла и формирования на его основе новообразованных минералов, в частности, цеолитов.

В. Ф. Шувалов [1982] выделил следующие основные черты истории развития территории Монголии цаганцабского времени.

1. Главные геологические структуры характеризовались существованием горных сооружений и разделяющих их межгорных и внутригорных впадин.

2. Рельеф региона от поздней юры к раннему мелу постепенно выравнивался. К концу эпохи горные сооружения сохранялись лишь в наиболее приподнятых осевых частях.

3. Климат был разным: относительно влажные эпохи чередовались с более засушливыми.

4. Большая часть впадин была заполнена сточными и бессточными, пресными или слабосолеными бассейнами. Основным типом осадконакопления был лимнический.

5. Тектонические подвижки, хорошо расчлененный рельеф и развитая гидросеть способствовали в ранние периоды цаганцабского времени накоплению в бассейнах седиментации грубого обломочного материала, который постепенно сменялся преобладающими в разрезах псефитовыми и псаммитовыми разностями осадков, содержащих на поздних этапах маломощные линзы и локальные прослои конгломератов.

6. Активные вулканы на протяжении всего неогена были поставщиками в бассейны седиментации обильного туфвого материала.

Перечисленные черты проявились и в конкретных литологических разрезах всех цеолитопроявлений. Ритмичное построение толщ, выдержанность по площади даже маломощных прослоев, их изометричное распределение и наличие тонкой слоистости свидетельствуют о лимническом характере осадконакопления. Цеолиты присутствуют в озерных отложениях, среди которых имеются многочисленные прослои и пачки (мощностью до 60 м) кислых туфов и туффитов. Эти породы представлены всеми переходными разностями тефроидов — от витрокластических туфов с лапилли кварцевых эффузивов до тончайших витрокластических пепловых туфов и туффитов с переходами к туфоар-

гиллитам, туфопалевоолитам, туфопесчаникам и туфоконгломератам. Пепловые частички состоят главным образом из осколков вулканического стекла рогульчатой и серповидной формы, замещенных в настоящее время цеолитами и смектитом. Обилие пеплового материала, не несущего следов переотложения, и многочисленных прекрасно сохранившихся остатков озерной фауны свидетельствуют о переносе пеплов на незначительное расстояние от вулканических центров извержений и быстром их захоронении в водной среде (рН не выше 8) позднемезозойских палеозер. Цеолиты образуются при взаимодействии нейтральных или слабощелочных слабоминерализованных вод палеозер с кислым или умереннощелочным вулканическим стеклом. Этот вывод подтвержден как находками в цеолитизированных породах захороненной пеплом хорошо сохранявшейся пресноводной фауны, так и изучением состава неизмененных стекол.

Физико-химические параметры среды формирования отличают описываемые цеолитолиты от известных цеолитсодержащих пород озерного генезиса, таких, например, как отложения ряда озер Колорадо, Калифорнии, Невады, Африки и некоторых других регионов, где цеолитолиты образовались вследствие взаимодействия щелочных (рН = 8,9–10,1) карбонатных (бикарбонатных) вод или рассолов современных или палеозер с кислым (трахитовым) стеклом.

Количество цеолитов в породах находится в прямо пропорциональной зависимости от содержания в них стекла и колеблется от 3 до 90% объема породы. Максимальные содержания цеолитов (60–90%) приурочены к прослоям кислых витрокластических туфов. Меньше их в туффитах, туфопалевоолитах (туфопесчаниках) и других породах. В прослоях осадочных пород цеолиты отсутствуют либо содержание их ничтожно мало. Преобладает термостойкий клинолитолит, в редких случаях обнаружены феррьерит, шабазит и эрионит.

В качестве наиболее характерного и хорошо изученного примера цеолитопроявлений данного типа ниже приведем детальное описание *месторождения Цаган-Цаб*, расположенного в 30 км к юго-западу от аймачного центра Сайн-Шанд.

Литологическое строение и содержание цеолитов. Выходы цеолитизированных пород представляют собой серию холмов белого и зеленовато-белого цвета высотой 4–6 м, вытянутых в субмеридиональном направлении и сложенных серией пластов, полого падающих на восток-юго-восток под углом 13–25°. Площадь цеолитопроявления около 1,5х3 км. В его

строении выделяются две стратиграфические единицы – породы нижней и верхней подсвит цаганцабского возраста. Цеолитолиты приурочены только к отложениям верхней подсвиты, и именно их характеристика приводится ниже (рис. 4.2).

Благодаря разбуриванию площади, проведенному сотрудниками Цаган-Цабской геологоразведочной партии Министерства геологии Монголии, появилась возможность детального и послойного описания всей последовательности вулканогенно-осадочных и осадочных пород, слагающих месторождение. Результаты описания сведены на блок-диаграмме (рис. 4.3). Расстояние между профилями – 400 м, между отдельными скважинами – 100 м. Оба профиля расположены в центральной части месторождения и вытянуты в субпиротном направлении (см. рис. 4.2). Мощность вскрытия разреза – около 200 м. Распределение цеолитов по породам выделенного блока показано на рис. 4.4.

Породы самых низов разреза отражают характер аккумуляции вещества в конце раннего – начале позднецаганцабского времени, когда накапливался грубообломочный материал. Они состоят из конгломератов и песчаников с примесью гравийного материала, переслаивающихся со слоями и линзами туффитов и туфоаргиллитов (см. рис. 4.2). Развитие эксплозивного вулканизма привело к накоплению в вышележащих частях разреза туфов, туффитов, туфопесчаников, туфоалевролитов, туфоаргиллитов с незначительным количеством прослоев собственно осадочного материала. В нижней и верхней частях разреза выделяются мощные (от 30 до 150 м) слои почти не перемых пеплов. В каждом из слоев наблюдается ряд пластов, различающихся мощностью, размером пепловых частиц, количеством осадочной составляющей и, по-видимому, характеризующих собой различные пеплопады двух разрозненных во времени эксплозий. В промежутке времени между образованием этих пластов эксплозивная деятельность не затухала полностью, однако, ее интенсивность была значительно ниже. Источник пеплового материала находился, по всей видимости, в юг-юго-западной части участка, так как в осадках более северного профиля содержание пеплов ниже, и отдельные их прослои разделены более мощными туфогенно-осадочными слоями. Перед накоплением верхнего пеплового слоя (или одновременно с ним) территория довольно значительно прогибалась, что хорошо заметно по положению осадочных пластов и увеличению угла их падения в восточной части обоих профилей (см. рис. 4.3).

В отличие от пеплов, осадочный материал приносился с север-северо-запада. Об этом свидетельствуют увеличение мощности туфогенно-осадочной толщи в северном направлении и выклинивание к югу ряда пластов.

Для центральной части разреза характерно не-закономерное чередование туфопесчаников, туфоалевролитов и туфоаргиллитов при преобладании двух последних. Туфопесчаники по всей мощности толщи образуют несколько очень заметных пластов, которые были использованы при составлении разрезов в качестве маркирующих. Туфы и туффиты распределены в центральной части разреза линзообразно.

По различиям в литологическом, петрографическом и минеральном составе пород в разрезе участка можно выделить пять пачек, границы между которыми расплывчаты. Нечеткость границ обусловлена неравномерностью распределения в породах туфогенного материала. Наличие пепловых частиц стекла в осадочных породах и присутствие линз, раздувов, пятен, полос и других форм локализации туфов и туффитов в разрезе приводят к изменениям в соотношении вулканогенного и осадочного материала, нарушениям мощности и слоистости и не позволяют однозначно определить границы пачек.

В пределах пачек выделяется ряд слоев, подразделяющихся в свою очередь на пласты, различающиеся по гранулометрии, количеству туфогенного материала, а иногда и по составу осадочной части. Эти различия, а также равномерность строения и состава в пределах протяженных единичных пластов свидетельствуют о смене условий осадконакопления, в том числе о возможном периодическом изменении глубины палеозера, перемене направления или интенсивности действующих водотоков и подводных течений. Это же подтверждают и характерные текстуры пород. Выделяются пласты с ярко выраженной слоистостью и слойчатостью в распределении основных породобразующих компонентов, часто наблюдаются знаки оползания и внедрения, что позволяет говорить о большой пластичности осадка во время его накопления, дальнейшей его подвижности и высоких темпах седиментации.

Ниже приводится обобщенное описание разреза (снизу вверх):

Пачка 1. Переслаивание туффитов, туфоаргиллитов, туфоалевролитов с конгломератами, гравелистами, песчаниками, аргиллитами. Вскрыто скважинами на глубинах, м: 32 (ж.г.) – >30; 5(8) – >65; 32(23) – >30; 17 – >80. Мощность

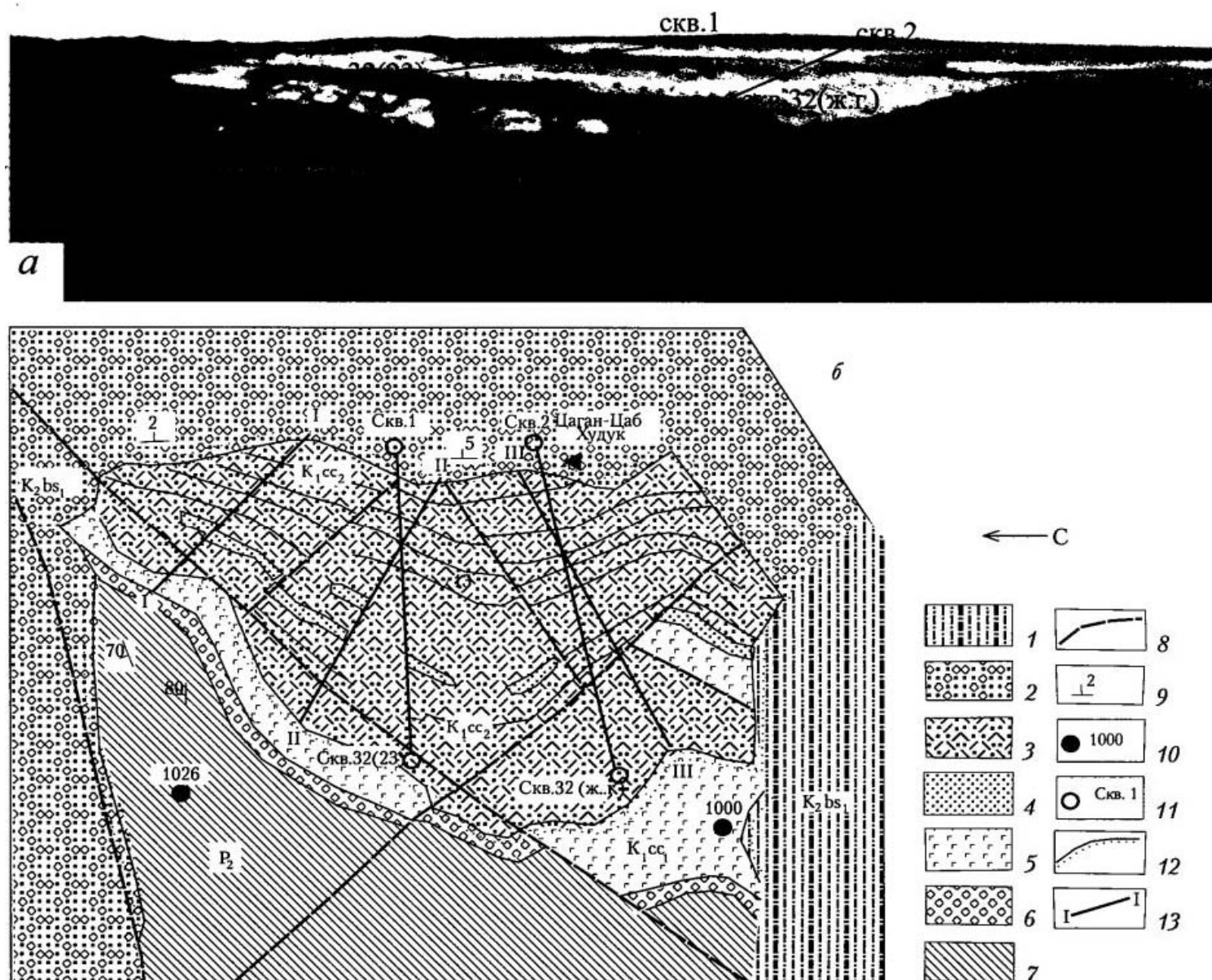


Рис. 4.2. Общий вид (а) и схема геологического строения (б) месторождения Паган-Цаб

1 – песчаники, переслаивающиеся с глинами, пестроцветные; 2 – сероцветные песчаники, гравелиты с прослоями конгломератов и глин; 3 – кислые туфы, туфопесчаники, туфоаргиллиты; 4 – линзовидные проглы песчаников и гравелитов; 5 – базальты; 6 – сероцветные конгломераты; 7 – метаморфизованные палеозойские образования; 8 – разломы; 9 – элементы залегания пластов; 10 – абсолютные отметки местности, м; 11 – места проходки и номера буровых скважин; 12 – условные границы месторождения; 13 – линии профилей

отдельных пластов от 0,1 до 3 м. Общая мощность пачки от 10 до 20 м.

Туффиты в нижней части пачки псефопсаммитовые, зеленовато-серые, самые нижние вскрытые скважинами пласты сильно дробленные, рыхлые, выше – более плотные, но содержащие многочисленные мелкие (до 1,5 см) обособленные включения туфоалевролитов,

внедрившихся в еще пластичные туффиты. Туффиты кристалловитрокластические. Среди кластитов присутствуют кварц, плагиоклаз, биотит (с некоторым преобладанием кварца). Встречаются литокласты трахитов. Пепловые частички стекла цеолитизированы, смектитизированы, реже карбонатизированы. Некоторые пласты туффитов (особенно нижние) смектитизирова-

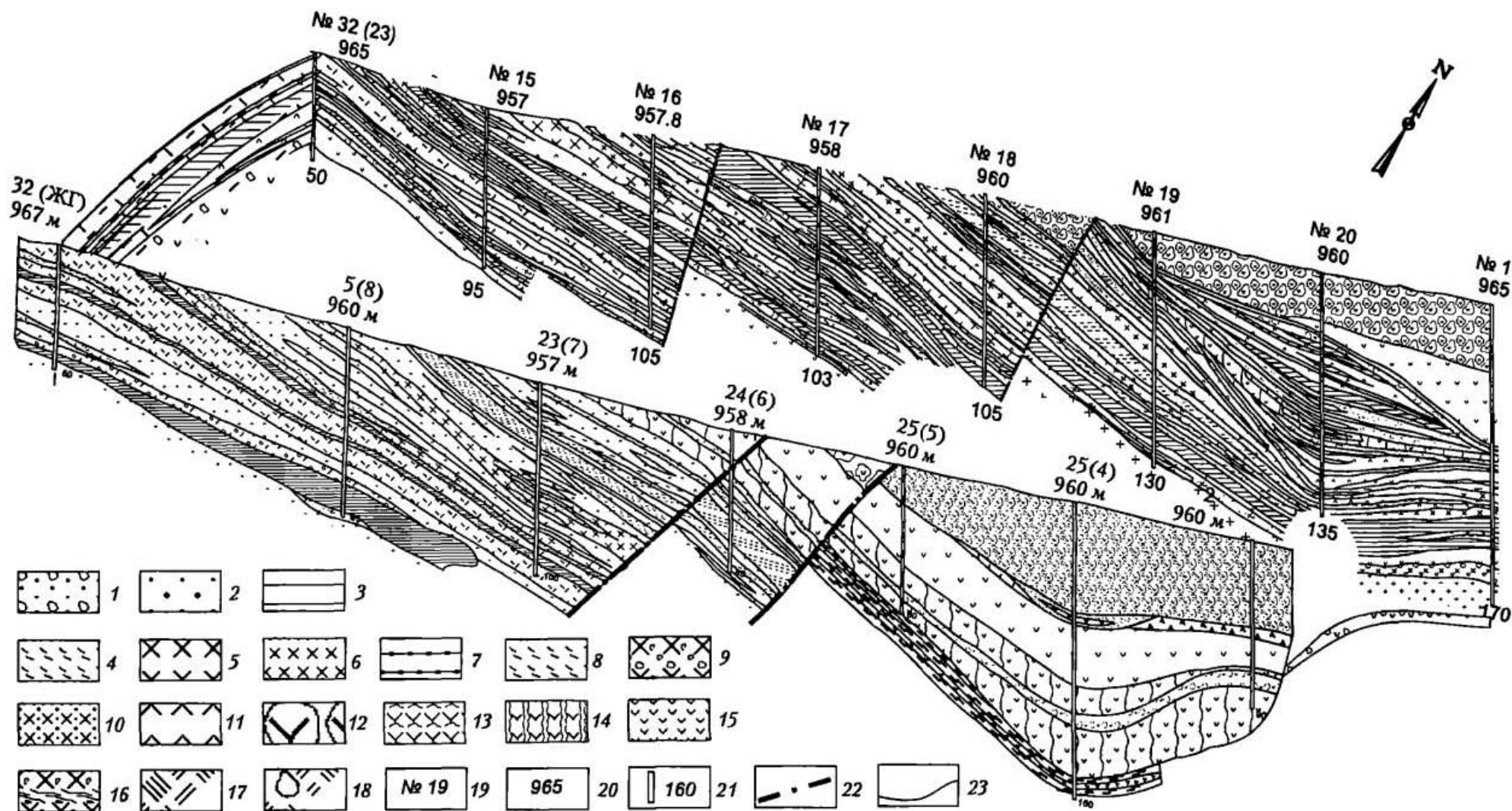


Рис. 4.3. Блок-диаграмма геологического строения центральной части участка Цаган-Цаб

1 – конгломераты; 2 – гравелиты; 3 – аргиллиты; 4 – туфоаргиллиты; 5–10 – туфо-песчаники: 5 – серо-зеленые, грубозернистые, 6 – зелено-желтые, грубозернистые, 7 – светло- и зеленовато-серые полосчатые, средне- и тонкозернистые, 8 – серо-зеленые, полосчатые, грубозернистые, 9 – серо-зеленые, среднезернистые, содержащие округлые включения туфопалеоролитов, 10 – линзы и малопротяженные пласты; 11 – туффиты с содержанием обломочного материала от 30 до 50%; 12–18 – туфы и туффиты с содержанием обломочного материала более 50%: 12 – белые, шаровой и мелкоглыбовой отдельности, псефопсаммитовые, псефитовые, 13 – зеленоватые до бирюзовых, плотные псаммитовые до псефопсаммитовых, 14 – белые, серовато-белые, реже зеленоватые с характерным “струйчатым” распределением биотита, псаммитовые, псефопсаммитовые, псефитовые, 15 – линзы и малопротяженные пласты, белые псаммитовые, реже псефопсаммитовые, 16 – белые, зеленовато-серые, псаммитовые до псефитовых, содержащие округлые пятна псаммитовых серо-зеленых туфов, туффитов, туфоаргиллитов, 17 – желтые, бело-желтые, псефитовые, реже псефопсаммитовые, биотитовые, 18 – желтые и белые псефитовые, содержащие включения псаммитовых туфов и туфоаргиллитов; 19 – номер скважины; 20 – гипсометрическая отметка поверхности; 21 – глубина забоя скважины, м; 22 – тектонические нарушения; 23 – границы между пластами

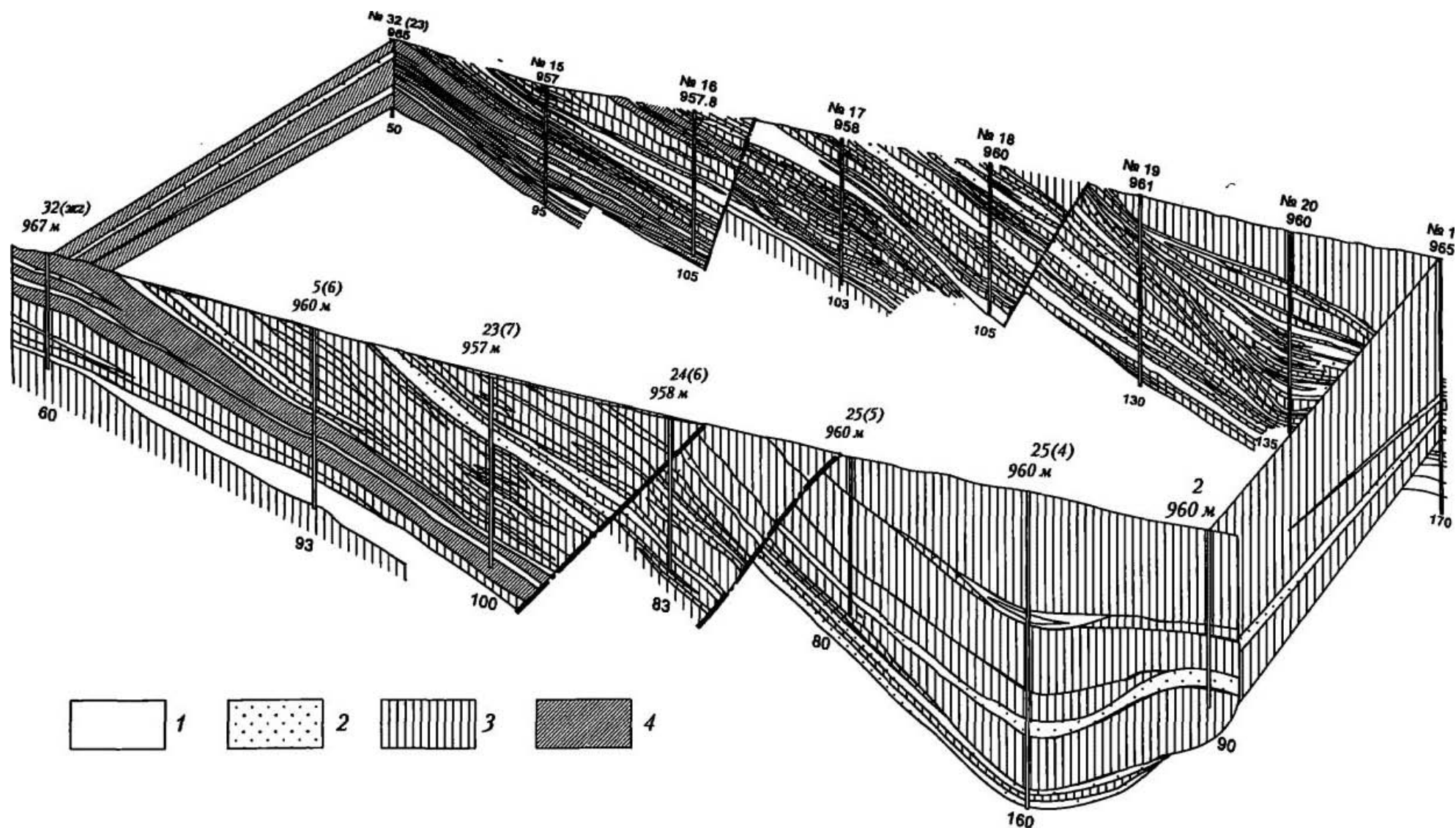


Рис. 4.4. Схема цеолитонности центральной части участка Цаган-Цаб
 Содержание цеолитов (в % от общего объема пород): 1 – 0–10; 2 – 10–40; 3 – 40–60; 4 – >60 Литологическое строение разреза см. рис. 4.3

ны более чем на 90%. В таких случаях от исходной породы остаются только реликты, разбросанные среди монтмориллонитовой массы, вследствие чего эти породы легко принять за глины.

В осадочных пластах обломочный материал хорошо окатан, представлен песчинками кварца и плагиоклаза, местами чешуйками биотита и обломками плагиоклазовых трахитов. Кроме того, в конгломератах и гравелитах присутствуют гальки интрузивных и метаморфических пород различного состава. Цемент поровый и соприкосновения, смектит-гидро-слюдистый, с небольшим количеством карбоната или карбонатно-глинистый. В цементе осадочных пород отмечены гидроксиды марганца.

Цеолит развивается по пепловым частичкам стекла, присутствует только в туфогенных прослоях, где составляет от 5 до 50% объема породы.

Пачка 2. Переслаивание туфов, туффитов с туфоалевролитами и аргиллитами. Вскрыто скважинами на глубине, м: 32 (ж.г.) – 0–30; 5(8) – 45–65; 23 (7) – 82–105; 32(23) – 0–30; 15 – 42–82; 16 – 82–107; 17 – 60–80. Общая мощность пачки до 40 м. Мощность туфовых пластов от нескольких сантиметров до 25 м, туфоаргиллитов и аргиллитов – от нескольких миллиметров до 3 м. Количественно резко преобладают туфы и туффиты. Породы светло-желтые до желтых, редко белые с характерной тонкоплитчатой текстурой, псефитовые, псефопсаммитовые, редко псаммитовые, кристаллолитовитрокластические. Содержат от 5 до 15% обломков кварца, плагиоклаза, биотита и эффузия основного состава. Пепловые частички стекла цеолитизированы, смектитизированы. Общее содержание цеолитов 30–70%. Местами отмечается сильная наложенная карбонатизация.

Туфоаргиллиты и аргиллиты плотные, окрашенные в серый цвет различных оттенков, часто слойчато-ленточной текстуры, содержат обильную фауну пресноводных организмов. Туфоаргиллиты и аргиллиты смектитовые, кристаллокласты представлены мелкими остроугольными обломками кварца, слюды, стекла, наблюдаются примазки органического вещества. Аргиллитовые пласты – бесцеолитовые, в туфоаргиллитах содержание цеолитов колеблется от первых до 45% в зависимости от количества стекла, входящего в состав породы.

Пачка 3. Переслаивание туфопесчаников, туффитов, туфоаргиллитов, аргиллитов. Присутствуют пласты и линзы туфов, молочно-белые пласты песчаников и гравелитов. Вскрыто скважинами на глубинах, м: 5(8) – 0–45; 23(7) – 0–82; 24(6) – глубже 24; 15 – 0–40; 16 – 0–80; 17 – 0–60; 18 – 15–105; 19 – 38–130; 20 – 120–135; 1 –

100–170. Общая мощность пачки до 100 м, мощность отдельных пластов от нескольких миллиметров до 20 м. Максимальную долю пород этой части разреза составляют туффиты, туфоаргиллиты и аргиллиты, пласты которых хорошо выдержаны по простиранию, но часто разбиты и пронизаны сетью трещин.

Туффиты серо-зеленые, преимущественно псефопсаммитовые, редко псаммитовые и псефитовые, кристаллолитокластические с обычным средним содержанием обломочной составляющей 30–45%. Часто наблюдается слабая или явная полосчатость в распределении обломочного материала – обедненные им участки (до туфов) чередуются с обогащенными (до туфоалевролитов). Кластиты в основном состоят из кварца, плагиоклаза и биотита, в подчиненном количестве присутствуют циркон, роговая обманка, обломки трахитов и кварцитов. Количество плагиоклаза и биотита довольно сильно колеблется в отдельных слоях. Пепловые частички стекла смектитизированы и цеолитизированы. Количество смектита возрастает в зонах тектонических нарушений, от чего окраска породы становится более зеленой. Среднее содержание цеолита в туффитах 35–40%.

Туфоаргиллиты плотные, серые, светло-серые, зеленовато-серые, слоистой текстуры. От описанных туффитов отличаются меньшим размером составляющих их частиц, количественным преобладанием кластитов над стеклом, более интенсивной смектитизацией стекла. Как правило, туфоаргиллиты содержат большое количество захороненных растительных остатков и фауны. Содержание цеолитов в разных пластах составляет от 5 до 30% объема породы.

Аргиллиты серые до темно-серых, слоистой текстуры, тонкоплитчатой отдельности, встречаются плотные разности, глинисто-карбонатные с мелкими зернышками кварца и биотита, не содержат ни стекла, ни цеолитов.

В этой части разреза отчетливо выделяются три мощных (до 10–15 м) протяженных пласта слоистых туфопесчаников, которые были выбраны как маркирующие при составлении разреза.

По составу обломков песчаники близки между собой и с описанными в этой пачке туффитами. Они содержат кварц, плагиоклаз, биотит, в меньшем количестве калиевый полевой шпат, роговую обманку, пироксен, сфен, обломки трахитов, кварцитов, редко эпидотизированных и серпентинизированных интрузивных пород. Обломки, как правило, сцементированы цеолитизированными и смектитизированными пепловыми частичками стекла, реже рудным и органическим веществом. Поровые пространства бывают заполнены цеолитами. Общее содержание цеолитов колеблется в разных

участках туфопесчаников от 5 до 45%, составляя в среднем по пласту 30%. В отличие от туффитов, содержание обломков в туфопесчаниках выше 50%. Пласты различаются размером зерен, цветом, характером слоистости и слойчатости.

Нижний пласт (см. рис. 4.3, значок 5) – зеленовато-серый мелкозернистый туфопесчаник, местами полосатый, с каплевидными (до 1,5 см в поперечнике) включениями более тонкого материала. Центральный пласт (см. рис. 4.3, значок 6) более трубый, слоистый, зеленовато- или серовато-желтый. Его поверхностные выходы отчетливо видны в восточном борту долины, пересекающей центральную часть цеолитопоявления. Для этих выходов очень характерны оползневые текстуры, свидетельствующие о передвижении пластичного вулканогенно-осадочного материала при осадконакоплении. Верхний пласт (см. рис. 4.3, значок 7) – светло-серый тонкозернистый песчаник с полосами и линзами в пределах пласта псаммитовых туффитов и туфов.

В центральной и южной частях участка – линия скважин 2–32 (ж.д.), и южнее эти три пласта являются основными туфопесчаными породами описываемой пачки. При этом нижний пласт зеленовато-серого туфопесчаника залегает почти непосредственно (за исключением одного пласта туфоаргиллитов) на желтых туфах пачки 2. В северном направлении между этими типами пород отмечается мощное (до 40 м) переслаивание туффитов, туфопесчаников, туфоаргиллитов и аргиллитов. Такая фациальная неоднородность свидетельствует о неодинаковых условиях седиментации в пределах участка, в частности, о возможном изменении положения береговой линии палеозера и углублении его в северо-западном направлении. Судя по большому количеству туфоаргиллитовых, туффитовых, туфопесчаных пластов в северо-западном направлении (см. рис. 4.3), такое углубление северо-западной части палеозера существовало на протяжении всего времени накопления описываемой пачки пород. При этом увеличение мощности туфогенно-осадочных пластов, в частности маркирующих туфопесчаников, в северо-западном направлении свидетельствует о том, что именно с этой стороны поступал осадочный материал.

По всей мощности пачки, особенно в ее верхней части, наблюдаются маломощные линзы и пласты более тонкослоистых кварц-плагиоклазовых биотитовых туфов, наличие которых совместно с пепловым цементом осадочных пород свидетельствует о том, что на фоне осадочного процесса не затихала и вулканическая взрывная активность территории.

Пачка 4. Переслаивание аргиллитов, туфоаргиллитов, туфов и туффитов. Наблюдается в восточной части участка в зоне резкого прогибания. Вскрыто скважинами на глубинах, м: 1 – 82–100; 20 – 40–120; 19 – 23–38; 18 – 3–15. В южном направлении (см. рис. 4.3) пласты аргиллитов и туфоаргиллитов практически выклиниваются, мощность туфов и туффитов увеличивается, отдельные пласты их сливаются, и породы пачки становятся исключительно туфогенными. Это наблюдается в скважинах на глубинах, м: 2 – глубже 80; 26(4) – 125–155; 25(5) – глубже 75; 24(6) – 20–24.

Аргиллиты серые, серо-зеленые, тонкоплитчатые или тонкослоистые смектит-карбонатные, бесцеолитовые. Слоистость часто обусловлена чередованием карбонатных и глинистых полос, мощность которых обычно не превышает нескольких миллиметров. Иногда карбонатные участки по мощности подчинены смектитовым, но в то же время в самих смектитовых полосах отмечается повышенная карбонатность.

Туфоаргиллиты менее характерны. Стекло в них полностью карбонатизировано, и цеолиты в незначительном количестве наблюдаются только в поровых пространствах.

Туфы и туффиты – белые, зеленоватые, псефосаммитовые до псефитовых с содержанием обломочной компоненты 30–45% объема породы. Среди кластитов – кварц, плагиоклаз, биотит (содержание его в отдельных прослоях сильно колеблется), роговая обманка. Много (примерно 1/3 общего количества) обломков кварцевых порфиров и трахитов. Пепловые частички стекла, цементирующие обломки, цеолитизированы и очень сильно смектитизированы. Характерны слоистые пласты с тонким переслаиванием участков, обогащенных или обедненных обломочным материалом. Местами наблюдаются пятна с максимальным (до туфопесчаника) содержанием обломков. Слоистость подчеркивается слойчатостью в распределении всех компонентов, особенно это относится к биотиту. Отмечаются текстуры оползания. Среди вторичных минералов, помимо цеолита и карбоната, в туфах и туффитах часто наблюдаются выделения пирита, размер друз кристаллов которого может достигать 2 см. Встречается селадонит. Как правило, очень сильно (до хлорита?) изменен биотит. Смектитизация ограничена. Общее количество цеолита в туффитах порядка 40% объема породы. В туфах оно может повышаться до 60% и более.

Широкое развитие в пределах пачки пелитовых (иловых?) осадков, содержащих значительное количество растительных остатков, интенсивная наложенная карбонатизация, присутствие пирита и селадонита свидетельствуют

об изменившихся в зоне прогибания по сравнению с нижней частью разреза окислительно-восстановительных условиях осадконакопления.

Палеопозеро в это время, вероятно, превратилось в неглубокий бассейн с илистым дном и высоким содержанием органического вещества. В этих условиях солевой состав воды мог быть более насыщенным. Последующее быстрое захоронение илистых осадков под мощной толщей лежащих выше пеплов могло способствовать не только повышению минерализации поровых растворов, но и увеличению их температуры. Это привело к более интенсивным диагенетическим процессам, проявившимся в этой части разреза и выразившимся в массовом образовании кальцита и в интенсивном замещении биотита. Условия аутигенного минералообразования, по-видимому, были восстановительными, о чем свидетельствует присутствие пирита во всех типах осадков. Изменение условий повлияло и на характер цеолитизации. В этой части разреза в поровых пространствах туфов наряду с клиноптилолитом отмечается феррьерит, для образования которого нужны повышенные концентрации магния.

Пачка 5. Слоистая пачка туфов, туффитов и туфопесчаников. Вскрыта скважинами на глубинах, м: 1 – 1–82; 20 – 0–40; 19 – 0–23; 2 – 0–80; 18 – 0–3; 26(4) – 0–125; 25(5) – 0–75; 24(6) – 0–24. Мощность отдельных пластов, отличающихся по гранулометрическому составу и количественным соотношениям обломочного и туфогенного материала, колеблется от нескольких миллиметров до нескольких метров. Фациальная изменчивость пластов, постепенные переходы между ними, линзовидные включения, обогащенные туфогенным материалом, интенсивные поздние изменения (цеолитизация, карбонатизация, окремнение и т.п.) приводят к значительным трудностям в разграничении литологических типов пород данной пачки. Поэтому ниже дано описание только наиболее четко выделяемых разностей.

В нижней части пачки отмечен пласт зеленовато-серого туфопесчаника, к югу фациально переходящего в псефитовый туффит, содержащий пятна, линзы и вкрапленники более тонкого псаммитового туффита или туфоаргиллита. Размер вкрапленников 1–1,5 см, редко до 3 см. Такие структуры обычно образуются при захвате быстро накапливающимся пластичным осадком ранее отложившихся пород.

Выше залегают белые псефитовые, псефопсаммитовые биотитовые туффиты, тонкослоистые, содержащие 30–40% обломочной компоненты. Слоистость подчеркнута слойчатостью в распределении биотита. Наблюдается тонкое смятие слоев, характерное для процессов оползания пластичного осадка.

Это смятие приводит к своеобразному “перистому” рисунку в распределении биотита, проявляющемуся в кернах.

В центральной части пачки выделяется пласт псефопсаммитового плотного с глыбистой отдельностью туффита, окрашенного в различные оттенки зеленого цвета. Характерны бирюзовые и голубые оттенки. В пределах пласта отмечаются переходы окрашенных туффитов в белые. Такие изменения окраски вызваны неравномерным распределением в породе вторичного селадонита и, вероятно, примесью рассеянного железа. О высоком содержании железа свидетельствует присутствие в этих туфах значительного количества пирита.

Пачка 6. Венчает пласт (и разрез в целом) слоистое чередование белых и зеленовато-серых туфов, туффитов и туфопесчаников плотной текстуры, осложненной местами шаровой отдельностью (рис. 4.5). Шаровая отдельность характерна для разновидностей пород, содержащих максимальное количество пирокластического материала.

Можно предполагать, что пеплы здесь претерпели незначительный перенос и непосредственно после извержения попадали в ясу, что и обусловило образование шаровой отдельности. По минеральному составу все перечисленные типы пород сходны. Туфы и туффиты витрокластические. Содержание обломочного материала 5–10 до 20, редко до 40%. Состав кластитов: кварц, плагиоклаз, биотит, иногда встречаются циркон, апатит, сфен.

В туфопесчаниках содержание осадочной составляющей 50–60%. Обломочный материал представлен слабоокатанными обломками кварца, кварцевой основной массы эффузивов, халцедона, плагиоклаза, калиевого полевого шпата, реже биотита, пироксена, эпидота, обломков трахитов. В верхних, частях разреза туфопесчаники пронизаны сетью поздних трещин, ориентированных вкрест простирания слоистости, интенсивно ожелезнены и содержат гидроксиды марганца. Поздние трещины заполнены кварцем и гидроксидами марганца.

Содержание цеолитов в породах пачки зависит от исходного количества в них пепловых частиц стекла и колеблется от 20 до 80%, достигая максимума в отдельных участках витрокластических туфов.

При описании верхней пачки следует отметить, что в скв. 26(4) на глубине около 60–70 м встречены участки керна, обогащенные галькой конгломерата. Не исключено, что наличие галек можно объяснить оползевыми явлениями в момент осадконакопления, а, возможно, и изменением условий в существовании региона, выразившихся в активизации тектономагматических процессов на границе

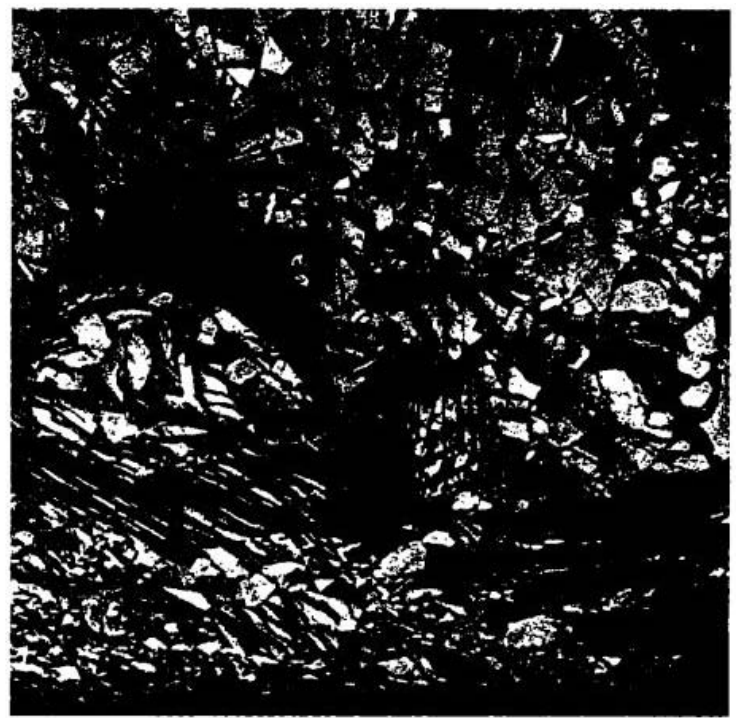
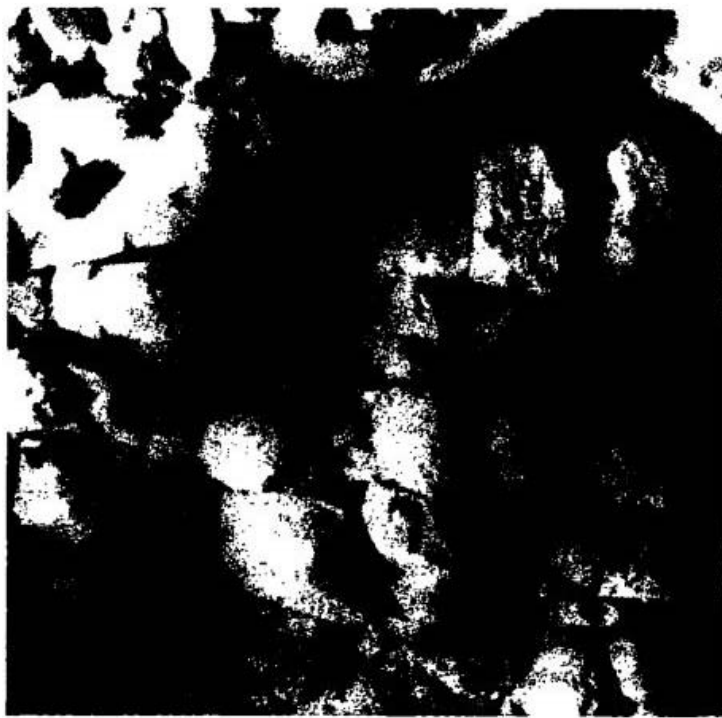


Рис. 4.5. Цеолитсодержащие туфы и туффиты с характерными шаровой и плитчатой отдельностью, (содержание цеолитов более 60 % объема породы)

юры и мела. В пользу этого может свидетельствовать то, что примерно на этом же уровне в других скважинах (2, 25(5), 20 и др.) прослеживается маломощный пласт псаммитового туффита, содержащего многочисленные осадки фауны, характерной, по данным Д. Бадамгарав, для шинхудукской свиты нижнего мела.

В разрезе участка Цаган-Цаб все изученные типы пород, за исключением маломощных прослоев конгломератов, гравелитов, песчаников и аргиллитов, цеолитоносны. Содержание цеолитов в разных пластах колеблется от 3–10 до 80% в зависимости от количества в породе пирокластов кислого стекла (см. рис 4.3, 4.4). Наиболее цеолитоносны верхние (восточные) пласты белых и зеленых туфов и туффитов с глыбовой и шаровой отдельностью и нижние (западные) желтые туфы с плитчатой отдельностью. К сожалению, цеолитоносность одних и тех же пластов уменьшается в зависимости от глубины их погружения. По сравнению с поверхностным разрезом туфы и туффиты, поднятые с глубины, интенсивнее смектитизированы и карбонатизированы, что приводит к значительному понижению содержания цеолитов (от 60–80 до 30–50%). Это обстоятельство вполне понятно, если учесть, что с увеличением глубины погружения осадка увеличивается и изменяется степень его постседиментационной переработки. Тем не менее, весь описанный раз-

рез промышленноперспективен и может использоваться как цеолитовое сырье.

Химический состав цеолитолито в. По всему месторождению было проанализировано около 50 образцов цеолитолитов с содержанием клиноптилолита более 45% [Петрова, Амарджаргал, 1996]. Данные анализов, из которых изъято количество Ca и CO_2 , израсходованное на формирование кальцита, представлены на серии гистограмм (рис. 4.6). Каждый узкий столбик на гистограмме соответствует одному анализу. Среднее содержание компонента по месторождению отмечено на гистограммах горизонтальной линией. Из рисунков прежде всего следует, что колебания содержаний отдельных компонентов в цеолитолитах, как по площади месторождения, так и по глубине значительны и незакономерны. Кроме того, состав пород поверхностного разреза отличается от состава пород в тех же пластах, но опробованных на некоторой глубине.

Содержания SiO_2 в поверхностном разрезе имеют более широкий интервал абсолютных значений – от 62 до 72% против 64–69,5% в скважинах. Объяснение этого состоит, по-видимому, не только в том, что поверхностный разрез охватывает более широкий спектр литологических разновидностей цеолитсодержащих пород, но и в слабом окремнении пород вблизи близповерхностных тектонических нарушений. В среднем содержание SiO_2 как на поверхности (24 анализа), так и на

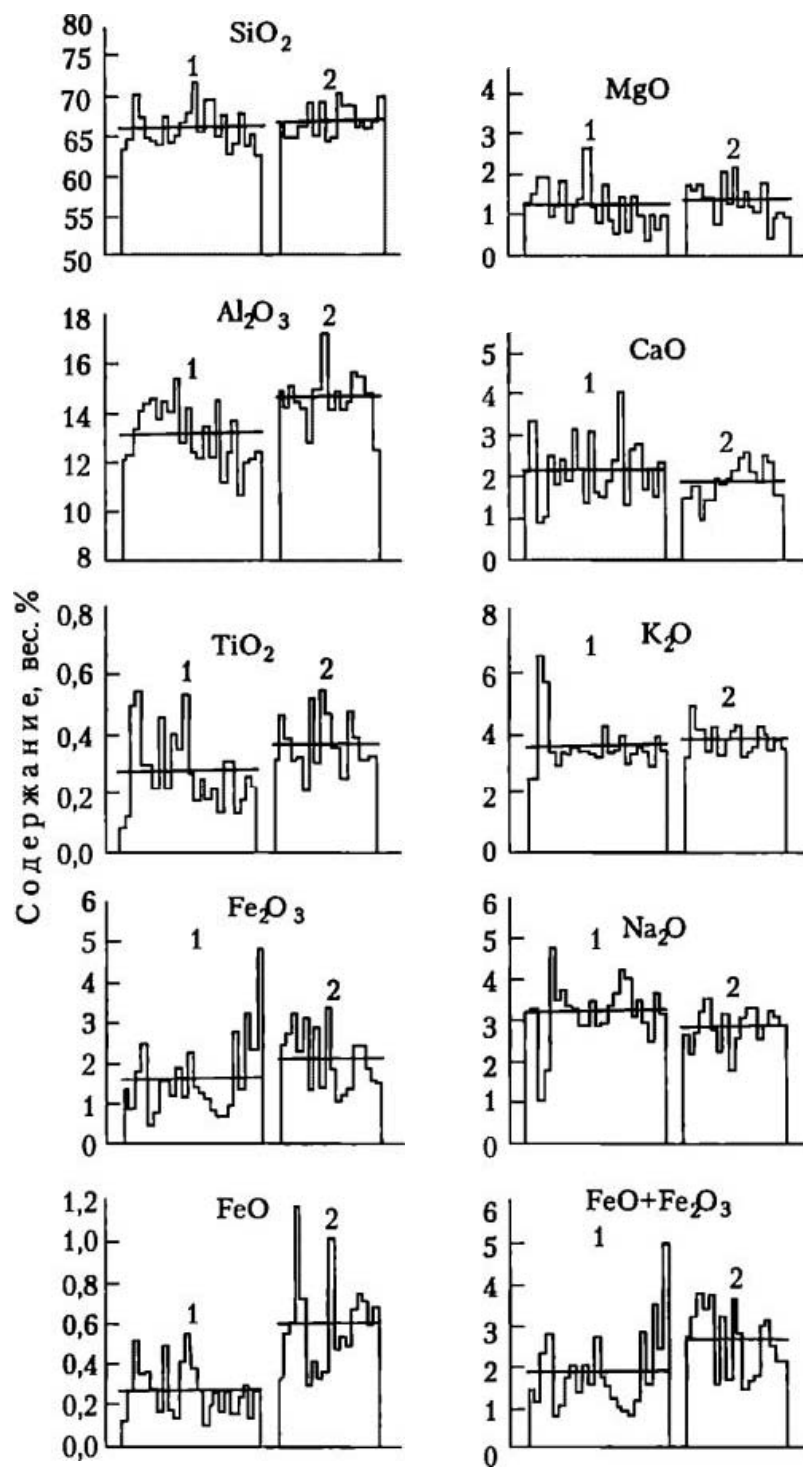


Рис. 4.6. Гистограммы распределения окислов в цеолитолитах месторождения Цаган-Цаб

На графиках: вертикальная ось – содержание оксида (вес. %), горизонтальная ось – анализы, жирная линия – среднее содержание оксида; цифры: 1 – поверхностные выходы отложений, 2 – отложения, вскрытые скважинами

так и на глубине (18 анализов) почти равное и составляет, соответственно, 66,15 и 66,27%.

Содержание Al_2O_3 в поверхностных разрезах 11,9–14,5% при аномальных значениях 10,3; 11,0; 15,3%, в разрезе по скважинам – 13,8–15,3%, с аномалиями 12,2; 12,5; 17,0%. Нижние аномальные

значения содержания Al_2O_3 в какой-то мере прямо коррелируют с максимальными содержаниями SiO_2 и характеризуют зоны окремнения в породах. Верхние аномальные значения прямо коррелируют с количеством в породе MgO и, по-видимому, отвечают зонам повышенной смектитизации. Наблюдается некоторое уменьшение количества Al в поверхностных породах северной части месторождения, что близко к поведению Ti , двухвалентного Fe , Mg и соответствует наиболее чистым цеолитолитам. Среднее содержание Al_2O_3 заметно меньше в поверхностных породах (13,02%) по сравнению с вскрытыми скважинами (14,43%), что, видимо, также связано с более высокими содержаниями смектита в породах, претерпевших диагенетические преобразования.

Во всех породах разреза содержание TiO_2 низкое. В поверхностных выходах оно колеблется от 0,08 до 0,54% при среднем значении 0,27%; в породах из скважин амплитуда вариаций меньше – 0,20–0,53%, а среднее значение (0,35%) – выше. Как уже отмечалось, поведение Ti в цеолитолитах напоминает поведение Al .

Для Fe обнаруживается четкая тенденция обогащения погребенных частей разреза FeO , хотя в целом по разрезу это происходит на фоне главенствующего положения Fe_2O_3 . Колебания содержания FeO в поверхностном разрезе – от 0,09 до 0,53%, в скважинах – от 0,28 до 0,72% с аномальными значениями 1,0 и 1,5%, обусловленными присутствием аутигенного пирита. Средние значения содержания FeO показывают возрастание его количества от поверхности (0,26%) на глубину (0,57%).

Та же тенденция изменения наблюдается и для Fe_2O_3 . Средние значения Fe_2O_3 (пов) = 1,56, Fe_2O_3 (скв) = 2,01% при разбросе данных от 0,5 до 4,7% в поверхностных выходах и от 0,9 до 3,2% в скважинах.

Содержание CaO в породах неравномерно. Отдельные части разреза (как поверхностные, так и в скважинах) довольно сильно карбонатизированы, и количество CaO в этих зонах может достигать 30% и более за счет развития вторичного кальцита. Такие анализы при построении графиков не учитывались. Из остальных данных, как указывалось выше, вычиталось количество кальция, связанного с приводимым в анализе CO_2 (от долей процента до 2,5%, не более). Таким образом, поведение CaO на гистограмме

отражает его содержание в исходных туфах и туффитах, т.е. обусловлено первоначальным количеством плагиоклаза, стекла и других Ca-содержащих силикатов. Вариации CaO в поверхностном разрезе – от 1,2 до 3,0% с аномалиями 0,9; 3,3; 3,9%. В породах из скважин разброс значений меньше – от 0,4 до 2,4% с аномалией 0,8%. Среднее количество CaO выше в поверхностной зоне CaO(пов) = 2,10, CaO(скв) = 1,75%. Почти для всех образцов в поведении CaO отмечается прямая корреляция с Na₂O. По всей видимости, это может быть следствием того, что содержание этих элементов в породе зависит от количества в ней плагиоклаза – основного первичного концентратора Ca и Na, тем более, что цеолит на Цаган-Цабе содержит эти элементы в подчиненном количестве.

Среднее содержание Na₂O в поверхностном разрезе – 3,16%, оно падает на глубине до 2,75%. Разброс значений в обоих случаях широк – от 2,7 до 3,5% Na₂O с аномалиями 1,0; 1,8; 2,3; 4,2; 4,7%; в кернх скважин колебания содержания Na₂O – от 2,2 до 3,2% с аномалиями 1,6 и 3,4%.

В отличие от CaO и Na₂O, содержание K₂O в поверхностном разрезе (2,5–3,2%) более стабильно, чем на глубине (3,1–4,1%). Аномально высокие значения (3,7; 3,8; 4,1; 5,5; 6,5% в поверхностном разрезе и 4,8% – в глубинном) могут быть следствием повышенного содержания в породе исходного биотита. Средние же значения связаны, видимо, с цеолитом (или с цеолитизированным стеклом) и лишь чуть-чуть выше для пород из скважин (среднее значение K₂O(пов) – 3,48; K₂O(скв) = 3,66%).

Количественные соотношения в породе между щелочами и щелочноземельными элементами – важный предварительный оценочный критерий качества и выбора предпочтительных областей применения цеолитового сырья. В связи с этим данные по содержанию в цеолитолитах CaO, K₂O, Na₂O нанесены на диаграммы (рис. 4.7). Содержание MgO при этом не учитывалось, так как Mg в породе связан в основном в смектит, а присутствие его в цеолите незначительно. Из диаграмм видно, что площадь наиболее вероятных составов цеолитолитов поверхностного разреза заключена в треугольнике, отвечающем 30–59% Na₂O, 32–53% K₂O, 18–38% CaO. В породах вскрытого скважинами разреза эта площадь значительно суживается: до 30–42% Na₂O, 42–55% K₂O, 17–29% CaO. Некоторый сдвиг в сторону большей калие-ности в породах глубинного разреза объясняется не изменением состава самого клиноптилолита, а изменением количественного соотношения

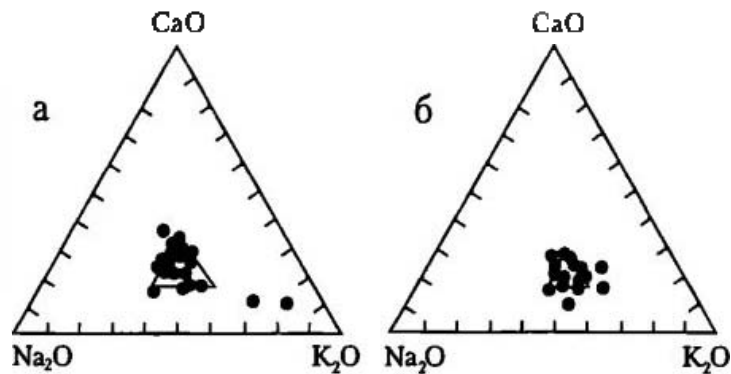


Рис. 4.7. Диаграммы содержания щелочей в цеолитолитах месторождения Цаган-Цаб (в % от суммы K₂O+Na₂O+CaO)

а – поверхностные выходы отложений, б – отложения, вскрытые скважинами

между новообразованными клиноптилолитом и смектитом в сторону увеличения количества последнего. Это накладывает отпечаток и на поведение других элементов. В породах глубинного разреза накапливаются Al, Ti, Fe, тенденция в поведении Ca и Na обратная, количество Si и Mg почти не зависит от места отбора образца. Это явление в какой-то мере закономерно и объясняется увеличением степени изменения исходных пород в зависимости от глубины их погружения.

Аутигенные цеолиты. Практически единственным аутигенным цеолитом на месторождении Цаган-Цаб является клиноптилолит (за исключением нескольких находок феррьерита, представляющего собой на данном месторождении минералогическую редкость).

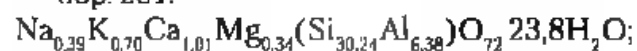
Известно, что минералы изоморфного ряда клиноптилолит – гейландит рационально классифицировать по изменениям в структурах минералов при их медленном нагревании [Валуева, 1985; Gottardi, Galli, 1985]. По этому принципу выделяют: собственно гейландит, кристаллическая решетка которого разрушается при температурах 450°C и ниже (обычно это Ca-разности минерала); собственно клиноптилолит, выдерживающий без разрушения структуры температуру 750°C и выше (преимущественно K- и Na-разновидности минерала), и промежуточный клиноптилолит – гейландит, кристаллическая структура которого при температурах 280–400°C претерпевает изменения, а примерно к 750°C разрушается. Придерживаясь этой классификации, можно заключить, что для Цаган-Цабского месторождения основным цеолитом является собственно клиноптилолит.

По морфологии и генезису выделяются две генерации клиноптилолита. Первая – скрытокристаллические агрегаты, образующие псевдоморфозы по стеклу (рис. 4.8), и вторая – пластинчатые, коротко- и длинностолбчатые кристаллы (рис. 4.9), образующиеся в условиях свободного роста в микропорных пространствах. И те, и другие дают четкие клиноптилолитовые рентгенограммы, но диффрактограммы скрытокристаллических разностей содержат большее количество пространственных рефлексов. В зависимости от морфологических особенностей кристаллов сильно изменяется интенсивность отражений рефлексов $[020]$ с $d = 8,9\text{\AA}$ и плохо разрешающейся группы рефлексов с индексами $[132]$, $[004]$, $[042]$, сливающихся в один широкий максимум с $d = 3,93\text{\AA}$. Наивысшая интенсивность отражения $[020]$ характерна для клиноптилолитов с пластинчатой формой кристаллов, в то время как у скрытокристаллических или короткопризматических разностей интенсивности рефлексов $[020]$ и усредненного отражения с $d = 3,93\text{\AA}$ могут быть равными или последний становится наиболее интенсивным (рис. 4.10).

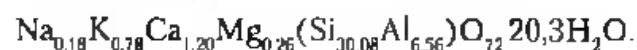
Для определения химического состава клиноптилолита был применен микрозондовый анализ, дополненный определениями H_2O , количество которой по данным термического анализа, колеблется в разных образцах от 5,5 до 11 %, причем, как видно из ИК-спектров и термических кривых (см. рис. 4.10), это связано и с кристаллизационной и с сорбционной водой. Следует отметить, что чем более совершенны по морфологии кристаллы клиноптилолита (т.е. если они растут в свободных пространствах), тем более сбалансированы их формулы по значениям зарядов кремнеалюминиевого каркаса и суммы обменных катионов.

Колебания содержаний основных элементов в клиноптилолите месторождения следующие (12 анализов, вес. %): $\text{SiO}_2 = 62,7\text{--}72,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,5\text{--}13,4$; $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,15\text{--}0,20$; $\text{CaO} = 1,63\text{--}2,80$; $\text{MgO} = 0,31\text{--}0,61$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,08\text{--}0,68$; $\text{K}_2\text{O} = 0,76\text{--}2,06$. Пересчет некоторых конкретных анализов приводит к следующим структурным формулам минерала:

обр. 281:



обр. 249:



Таким образом, минерал имеет калиево-кальциевый состав.

Приведенные химические анализы и термическое поведение позволяют заключить, что минерал, несомненно, относится к собственно кли-

ноптилолиту. Отношение Ca/Al составляет 0,18, при количестве $\text{Al} = 6,36\text{--}6,56$ на формульную единицу, состав минерала попадает в центральную часть поля собственно клиноптилолита (рис. 4.11).

Выше, при рассмотрении условий формирования цеолитовых глин, было показано, как велико влияние на состав новообразованных цеолитов состава минералообразующих растворов. Но и состав исходного стекла важен для результирующего состава цеолита. Колебания содержания в клиноптилолите таких компонентов, как Na, K и Ca, при прочих равных условиях, дают основания для суждения о разных в пределах Южной Монголии источниках пеплового материала для конкретных цеолитопроявлений.

Гидротермальный тип цеолитизации. *Цеолитопроявление вблизи горы Алтан-Хайрхан-Ула* расположено в бортах долины р. Сахалайн-Гол недалеко от сомона Лус в пределах южного крыла Северо-Гобийского прогиба. Возрастная датировка отложений: верхи нижней – низы верхней перми. Здесь, среди слоистой толщи, состоящей из потоков туфолав, лавобрекчий липаритов, трахилипаритов, трахиандезитов, переслаивающихся с кислыми туфами, перлитами и содержащих в нижней части прослойки туфопесчаников и туфоконгломератов, отмечены пятна площадью в несколько квадратных метров или вытянутые зоны осветления мощностью до 30 м. Эти зоны приурочены к локальным тектоническим нарушениям, сопровождающим, как правило, выходы перлитовых потоков. Осветление: окварцевание и в меньшей степени цеолитизация, развиваются по всем перечисленным типам пород, но главным образом по трахилипаритам и перлитам, причем трахилипариты преимущественно окварцованы, а перлиты и стекло, цементирующие обломки в туфолавых, цеолитизированы. При замещении перлита его исходная скорлуповатая отдельность обычно сохраняется. Содержание цеолитов на отдельных участках измененных пород колеблется – от 30 до 90% объема пород. Максимальное обогащение цеолитами наблюдается вдоль трещин, расположенных в граничных зонах перлитовых потоков и вмещающих их липаритов. Довольно четко выражена околотрещинная зональность, проявляющаяся в приуроченности цеолитов к внутренним частям измененных зон, а опалитов – к внешним. Поровые пространства, как правило, залечиваются ассоциациями последовательно сменяющих друг друга минералов (от периферии первого пространства к его центру): халцедон → опал → цеолиты или халцедон → цеолиты → гидроксиды марганца.

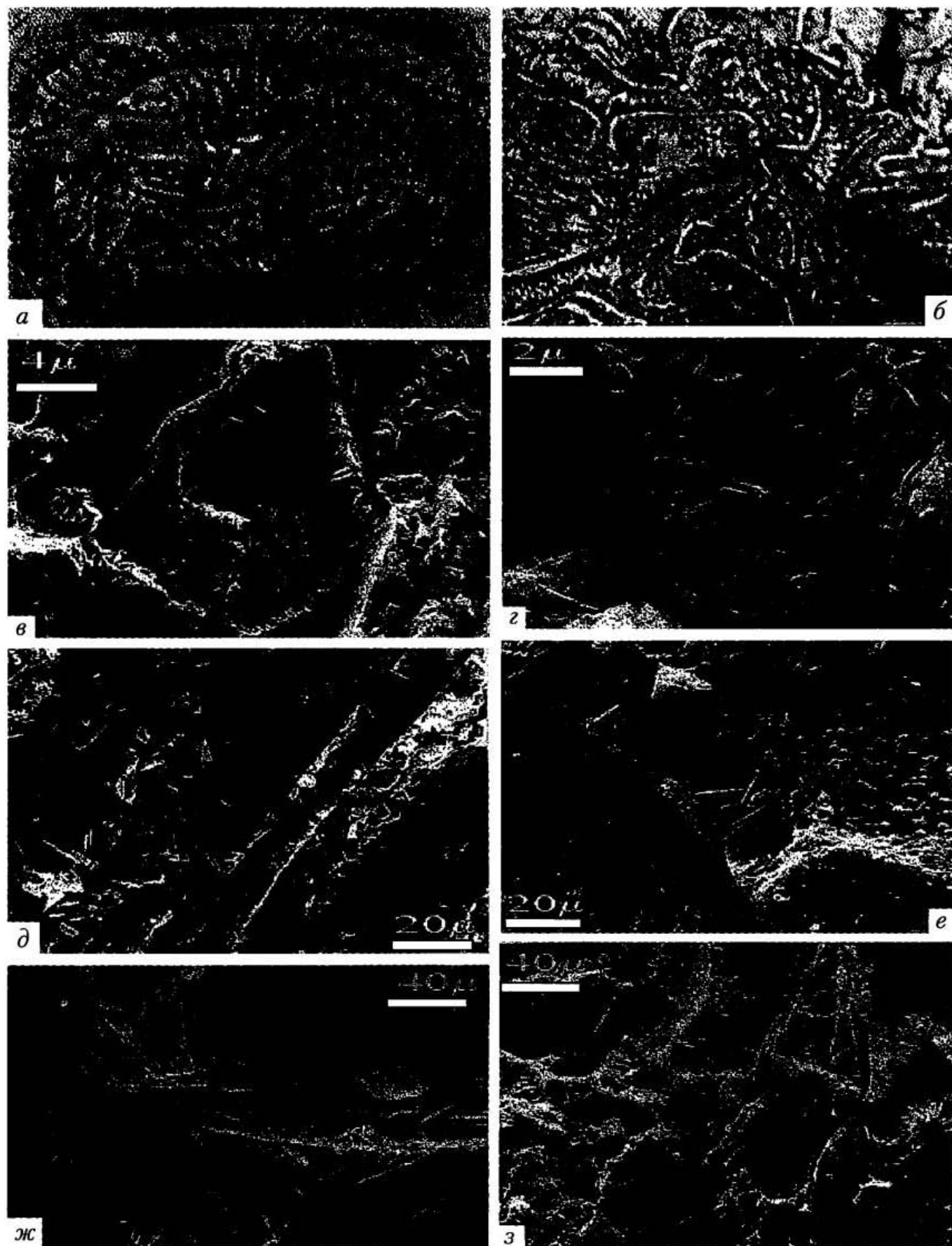


Рис. 4.8. Замещение вулканического стекла цеолитами

а, б — микрофото *а* — исходный неизменный туф, без анализатора, увел. 96; *б* — цеолитизированный туф, без анализатора, увел. 96; *в-з* — снимки РЭМ: *в, г* — пепловые частички стекла, замещенные скрытокристаллическими агрегатами клиноптилолита, *д-з* — реликты пепловых частичек стекла в оторочках из мелких кристаллов клиноптилолита, растущих внутрь поровых пространств

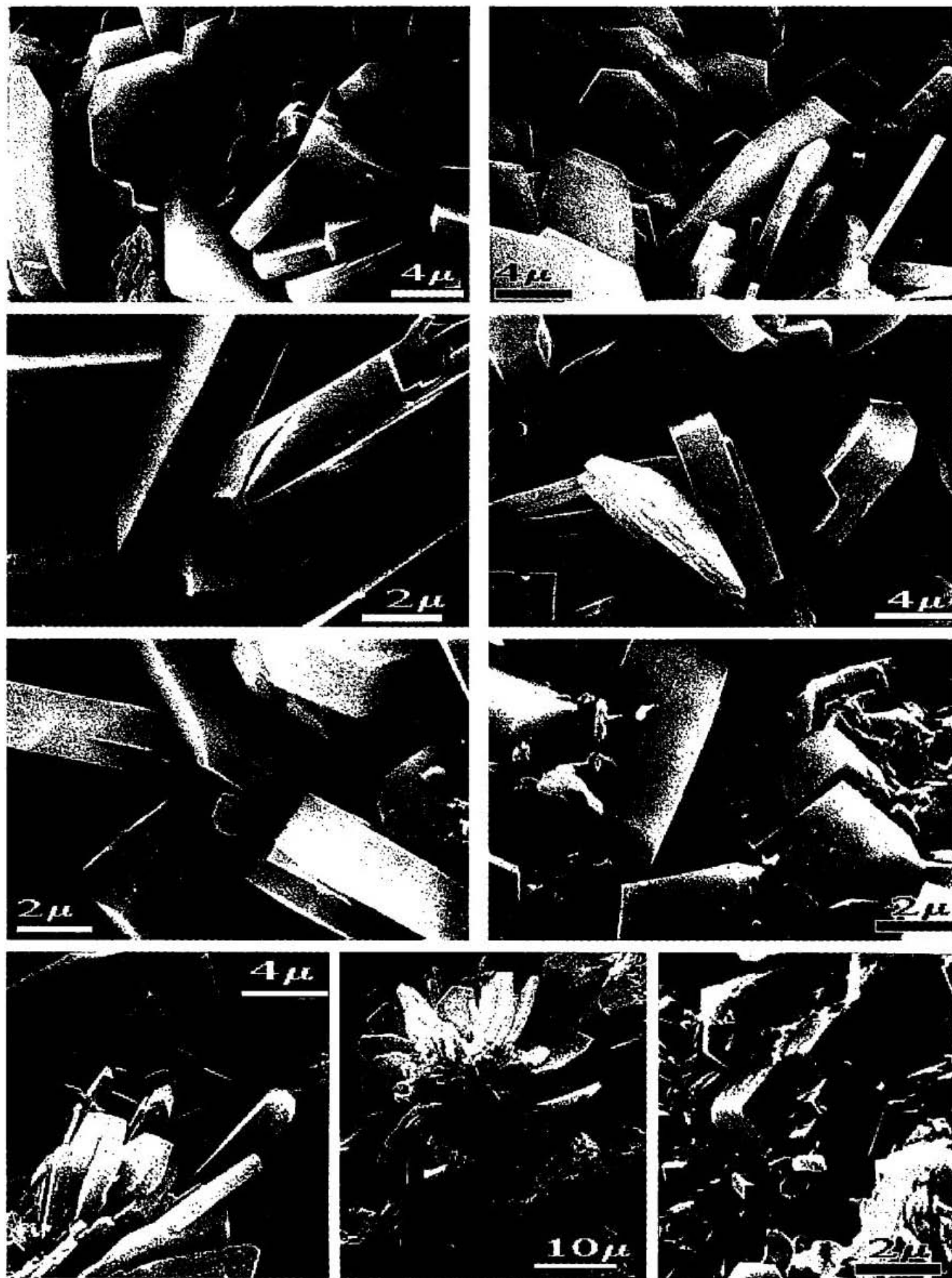


Рис. 4.9. Морфология выделений клиноптилолита (РЭМ)

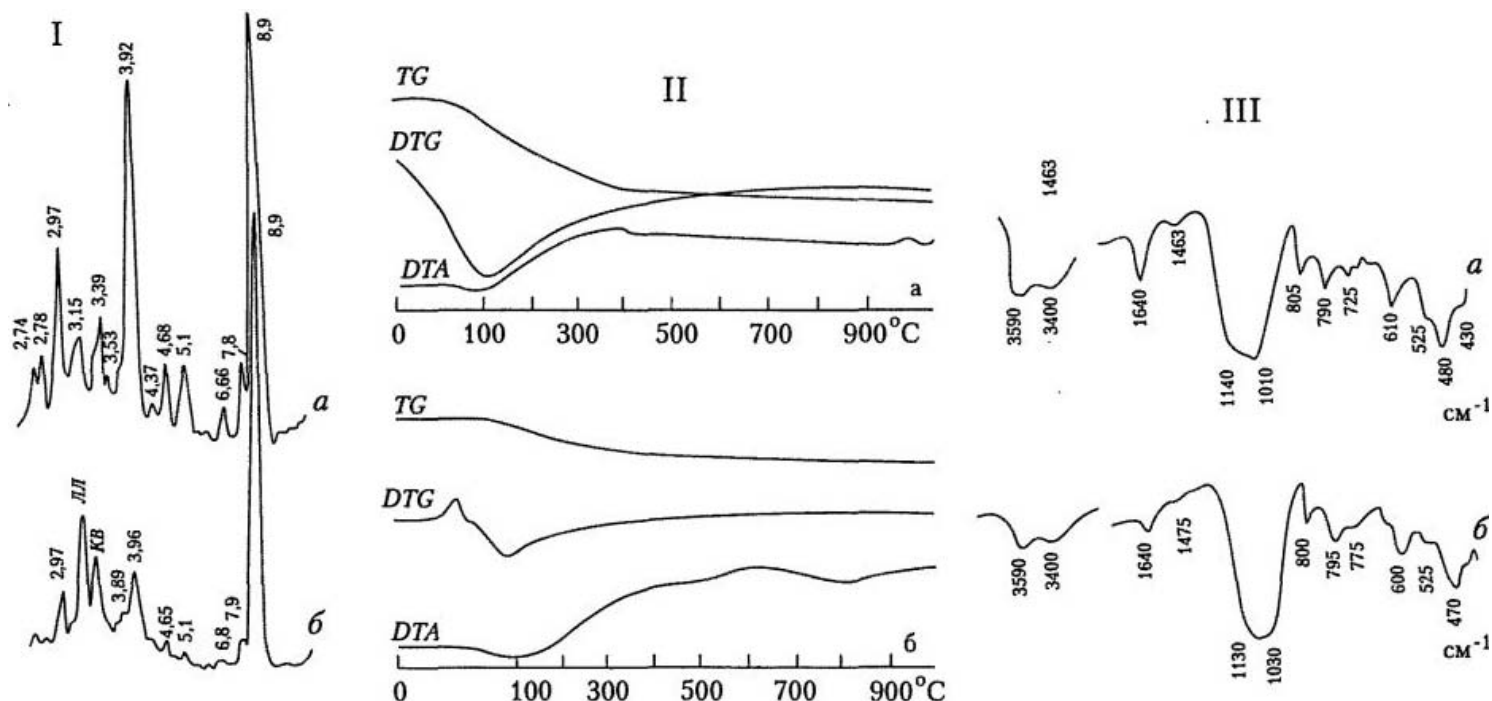


Рис. 4.10. Физические свойства клиноптилолита

1 – дифрактограммы; II – термограммы; III – ИК-спектры. Разновидности клиноптилолита: а – скрытокристаллические агрегаты, б – полнокристаллические выделения (пл – плагиоклаз, кв – кварц)

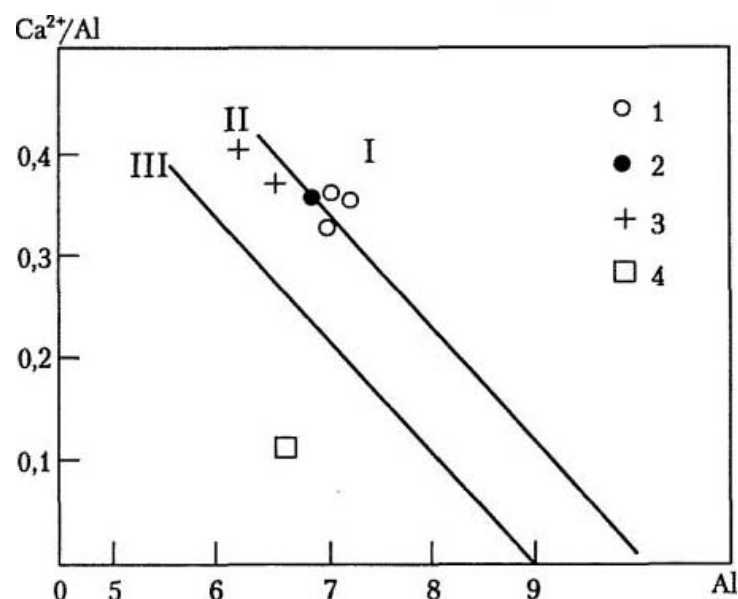


Рис. 4.11. Зависимость термостойкости гейландитов от содержания Al и соотношения Ca/Al (атомные количества в пересчете на 72 атома кислорода), по: [Валуева, 1985]

Поля: I – собственно гейландит, II – промежуточный гейландит–клиноптилолит (или клиноптилолит II, или гейландит II), III – клиноптилолит

1–3 – обр. 903: 1 – крупные кристаллы в поровых пространствах; 2, 3 – замещение стекла; 2 – мелкими кристаллами, 3 – скрытокристаллическими агрегатами; 4 – средний состав клиноптилолита месторождения Цаган–Цаб

Химический состав неизмененного и замещенного на 70% перлита представлен в табл. 4.7. Как видно из этих данных, при цеолитизации исходный перлит теряет значительные количества Si, Na, K и меньшее количество Al; привносятся Fe, Ca и Mg. Соответственно на диаграмме (рис. 4.12) фигуративные точки составов цеолитов резко сдвинуты в сторону кальциевых разностей

Таблица 4.7

Химический состав перлита и цеолитолита

Компонент	Перлит	Цеолитолит
SiO ₂	71,15	63,44
TiO ₂	0,28	0,20
Al ₂ O ₃	12,59	11,89
Fe ₂ O ₃	0,64	0,13
FeO	0,25	0,13
MnO	0,06	0,03
CaO	1,74	5,24
MgO	0,35	1,17
Na ₂ O	3,67	0,67
K ₂ O	2,65	0,89
H ₂ O	1,21	5,19
H ₂ O ⁺	5,04	10,27
CO ₂	не обн.	не обн.
P ₂ O ₅	0,02	0,01
Сумма	99,55	100,22

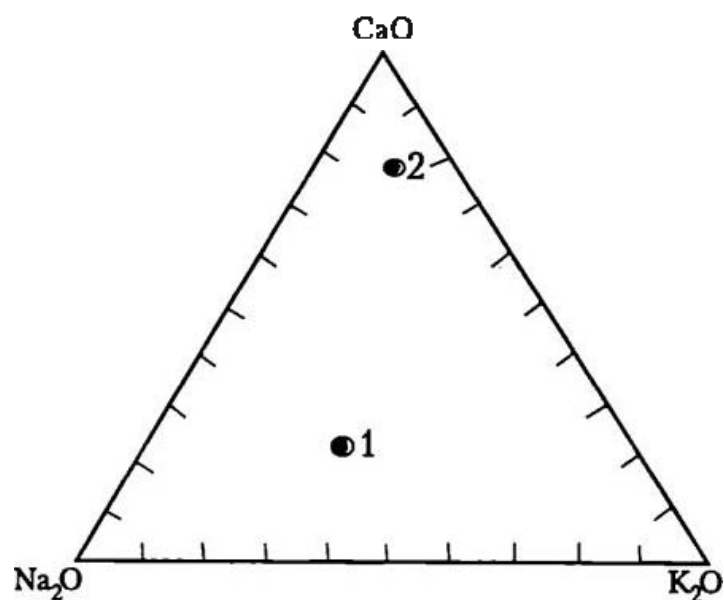


Рис. 4.12. Диаграмма содержания щелочей в перлите (1) и цеолите (2) из проявления у подножья горы Хайрхан-Ула

Выделяются две генерации цеолита: скрытокристаллические или мелкокристаллические агрегаты, замещающие стекло; более крупные кристаллы (размером до 0,1 мм), выполняющие поровые пространства. По свойствам и составу обе морфологические разности относятся к ряду гейландита-клиноптилолита.

Если обратиться к рентгенограммам исследуемого цеолита (рис. 4.13), то на них отчетливо видно, что нагревание до 250°C не приводит к заметным (по сравнению с природным состоянием) изменениям в структуре образцов, а фаза В ($d_{020} = 8,1-8,3\text{Å}$) стабильно наблюдается при температурах 350 и 450°С. Полностью кристаллическая структура цеолитов разрушается при их нагревании до температуры чуть выше 550°C, причем аморфизация скрытокристаллической разности (обр. 903) наступает несколько раньше. Такое термическое поведение характеризует тип промежуточных гейландитов [Валуева, 1985].

Этот вывод подтверждается и при анализе химического состава цеолитов (табл. 4.8). Как показано Г.П. Валуевой [1985], за термостабильность гейландитов отвечают позиции входящих в их состав обменных катионов Na⁺ и Ca²⁺, а также доля Al³⁺ в тетраэдрах. В наших образцах Na практически отсутствует, а отношения содержаний Ca и Al, нанесенные на диаграмму, предложенную Г.П. Валуевой (см. рис. 4.11), попадают в поле составов, находящееся на границе между собственно гейландитом и промежуточным гейландитом, причем отмечается следующая тенденция: более крупные кристаллы представлены собствен-

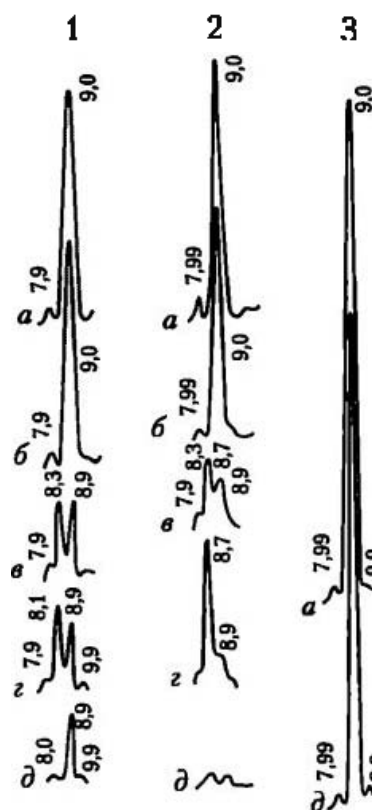


Рис. 4.13. Фрагменты дифрактограмм цеолитов гейландит-клиноптилолитового ряда

1 – обнажение на берегу р. Сайхалан-Гол; 2 – обнажение у подножья горы Северная Хайрхан-Ула; 3 – клиноптилолит вулканогенно-лимнического генезиса

а – природное состояние; б–г – прогрев в течение 15 час до температуры °С: б – 250, в – 350, г – 450, д – 550

но гейландитом, а мелкие кристаллы и скрытокристаллические разности – гейландитом II. Таким образом, данные рентгеновского и химического анализов совпадают и уточняют друг друга. Кроме того, можно отметить слабую тенденцию к обогащению магнием крупных кристаллов из поровых пространств и повышению отношения Si/Al для цеолитов, замещающих стекло.

Особенности рентгеновских характеристик, термических свойств и химического состава описанных цеолитов, развивающихся по стеклу пермских эффузивов, резко отличаются от таковых для цеолитов, замещающих пепловые частички стекла в юрских-меловых вулканогенно-осадочных отложениях Южной Монголии. Как видно из рисунков, в последнем случае мы имеем дело с типичным термостойчивым клиноптилолитом, характеризующимся кальциево-калиевым или калиевым составом. Эти различия обусловлены как разницей матриц, по которым (или за счет которых) развиваются цеолиты, т.е. разницей между относительно монолитными стеклами (перлитами) и

Химический состав цеолитов проявления вблизи горы Хайрхан-Ула

Компонент	Крупные кристаллы в поровом пространстве			Замещение стекла		
				мелкими кристаллами	скрытокристаллическими агрегатами	
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	67,26	64,17	65,97	64,05	67,54	68,45
Al ₂ O ₃	13,82	13,62	13,52	13,38	12,93	12,22
Fe ₂ O ₃	0,18	0,13	0,10	0,12	0,16	0,13
MgO	1,23	1,32	1,13	1,26	0,83	0,44
CaO	5,59	5,34	4,82	5,20	5,33	5,48
Na ₂ O	0,12	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
K ₂ O	0,17	0,22	0,21	1,12	0,22	0,15
Сумма	88,37	84,80	85,75	86,35	87,07	86,87
Пересчет на 72 атома кислорода						
Si	28,96	28,80	29,15	28,82	29,42	29,82
Al	7,01	7,21	7,04	7,09	6,64	6,28
Fe	0,06	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04
Mg	0,79	0,88	0,74	0,84	0,54	0,28
Ca	2,58	2,57	2,28	2,51	2,49	2,56
Na	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
K	0,09	0,12	0,12	0,64	0,12	0,08
Si/Al	4,13	3,99	4,14	4,06	4,43	4,74
Ca/Al	0,37	0,36	0,32	0,35	0,37	0,40

Примечание 1–6 – номера анализов

пепловыми частичками стекол, так и геологическими условиями образования цеолитов.

Если клиноптилолит из юрских пород является продуктом медленной изохимической переработки пепла нейтральными или слабосолеными низкоминерализованными, низкотемпературными озерными водами, то промежуточный гейландит из пермских эффузивов образовался, по-видимому, благодаря действию на породу термальных растворов, т.е. нагретых пластовых и фильтрующихся метеорных вод. Проникающие по трещинам разогретые воды взаимодействуют со стеклом и способствуют частичной или полной (иногда через стадию геля) его перекристаллизации в цеолиты. При этом состав цеолитов вследствие происходящих процессов привноса–выноса вещества довольно сильно отличается от состава исходного стекла. Дополнительными свидетельствами того, что в случае пермских цеолитов мы имеем дело именно с таким процессом, являются: а) распределение пятен и зон, обогащенных цеолитами, вдоль трещин, расположенных в граничных зонах перлитовых потоков и вмещающих их липаритов; б) закономерное распределение вдоль трещин цеолитов (в центральной части измененной зоны) и

опалитов (по периферии); в) залечивание поровых пространств последовательно сменяющими друг друга новообразованными минералами (от периферии порового пространства к его центру): халцедон → опал → гейландит → морденит или халцедон → гейландит → гидроксиды марганца; г) сохранение исходной скорлуповатой отдельности перлита при полном замещении стекла ассоциацией кристаллического гейландита II (в центральной части “скорлупки”) и монтмориллонита (по периферии). Все перечисленные признаки могут проявляться только при неоднородной пропитке вмещающих пород слабо нагретыми растворами. Температура растворов тем выше, чем больше эндогенного тепла поступает в водонасыщенные горизонты. Во время образования цеолитов Хайрханский вулканический массив уже находился на заключительной стадии своего развития, и тепло, нагревающее метеорные воды, по-видимому, исходило не столько от глубинного магматического очага, сколько от самих лавовых потоков и, судя по минеральным ассоциациям, температура не была очень высокой.

Замын-Уланское цеолитопоявление расположено в 65 км к западу от станции Чоир железной

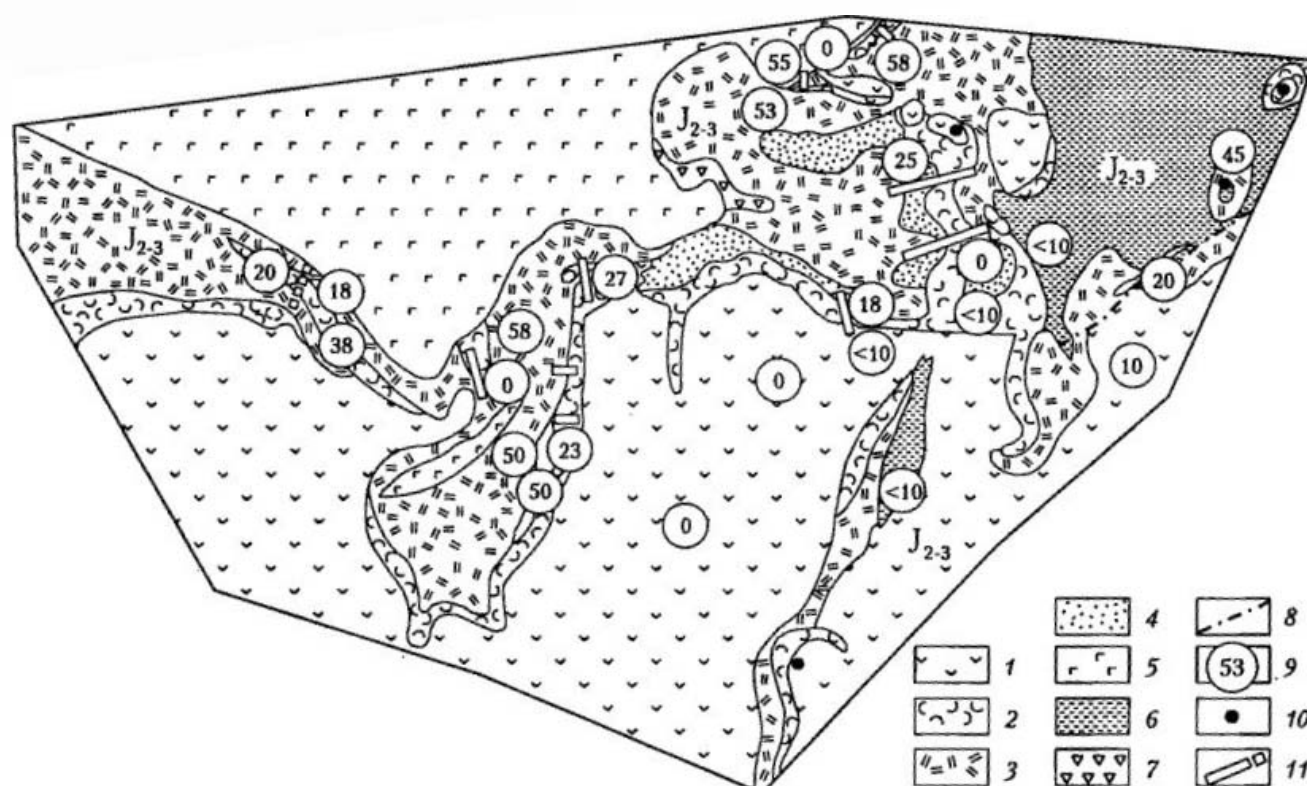


Рис. 4.14. Схематическая геологическая карта Замын-Уланского месторождения перлитов

Составили Ш. Доржсүрэн и В. П. Полковников в 1978 г. (упрощено)

1 – липариты и липарито-дациты; 2 – перлиты; 3 – витрокластические туфы с включениями перлитов; 4 – витрокластические туфы до туфобрекчий; 5 – андезитовые порфиры; 6 – алевролиты, песчаники; 7 – лавобрекчий андезитового порфира, литокристаллокластические туфы андезита; 8 – тектонические нарушения; 9 – содержание цеолитов, % (цифры в кружках); 10 – центры вулканических излияний; 11 – горные выработки

дороги Улан-Батор – Саин Шанд и также является примером низкотемпературного гидротермального синтеза цеолитов, но, возможно, с участием большого количества пластовых (или, не исключено, озерных) вод. Высокая обводненность делает цеолитообразование как бы промежуточным звеном между собственно гидротермальным и вулканогенно-лимническим генетическими типами цеолитизации.

Цеолитоносные туфы и туфобрекчий располагаются у подножий вулканических конусов, сложенных потоками перлитов, дацитов и липарито-дацитов средне-верхнеюрского возраста (рис. 4.14). Цеолиты замещают стекло цемента туфов, туфобрекчий и реже перлита. Кроме того, они в ассоциации с кристобалитом заполняют микротрещинки в перечисленных породах. Липарито-дациты, перекрывающие перечисленные вулканиты, и залегающие в основании толщи осадочные породы верхнего карбона и нижней перми, как правило, не

цеолитизированы. Содержание цеолитов в продуктивной толще колеблется от первых единиц до 78%, и их распределение по породам, несмотря на площадной характер чрезвычайно неравномерно (см. рис. 4.14). Наиболее высокие содержания ограничены локальными участками и приурочены к трещиноватым зонам.

Основной цеолит рентгенографически определен как клиноптилолит. Прокаливание образца в течение 6 ч при 550°C приводит к уменьшению площади отражения рефлекса [020] на 3/4 (рис. 4.15). При этом образец выдерживает прокаливание до 350°C без изменения интенсивности отражения [020] и без образования промежуточных фаз А, В и I.

В микротрещинках, кроме клиноптилолита, в незначительном количестве (менее 1%) оптически определены шабазит и эрионит.

Химический состав неизмененных липаритов и перлитов практически совпадает (табл. 4.9; рис.

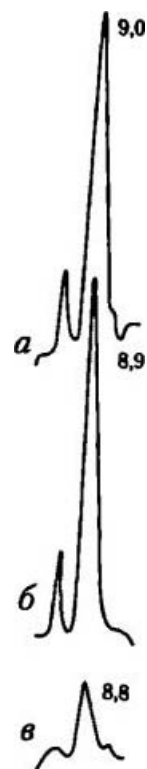


Рис. 4.15. Поведение клиноптилолита Замын-Уланского месторождения при нагревании (фрагмент дифрактограммы, отражение {020})
а – природное состояние; б, в – образец прокален в течение: б – 2 ч при 350°С, в – 6 ч при 550°С

4.16). Цеолитизация стекла в них приводит к выносу из первичных пород значительных количества SiO_2 . Содержание всех остальных компонентов, кроме кальция, также имеет тенденцию к снижению. От аналогичных пород других регионов данные цеолитолиты отличаются довольно низким содержанием Na_2O и примерно равными содержаниями CaO и K_2O (см. рис. 4.16).

Площадное распространение цеолитов и преобладание среди них клиноптилолита свидетельствуют о высокой площадной обводненности пород во время цеолитообразования, но неравномерное их распределение, приуроченность максимальных содержаний к трещинным зонам в породах, участие процесса привноса и выноса компонентов при цеолитизации, присутствие клиноптилолита, обладающего пониженной термостойкостью и цеолитов другого состава дает основание предполагать, что в процессе цеолитообразования участвовали и гидротермальные растворы.

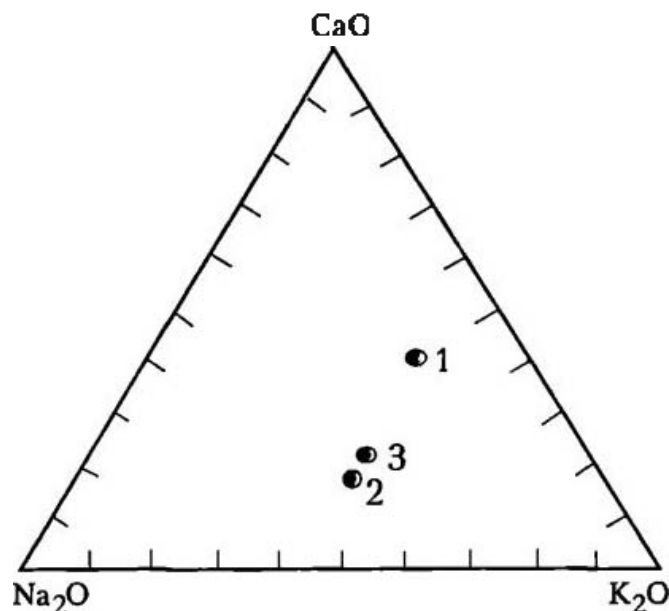


Рис. 4.16. Диаграмма содержания щелочей в цеолитизированных породах Замын-Уланского месторождения (в процентах от суммы $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$)

1 – липаритовый туф, содержащий около 80% цеолитов;
2 – неизменный перлит; 3 – неизменный липарит

Условия образования разных генетических типов цеолитов Монголии. Приведенные примеры цеолитовых месторождений Монголии с очевидностью показывают зависимость закономерностей цеолитообразования от строения, состава и тектоно-магматической активности конкретного

Таблица 4.9

Химический состав измененных и цеолитизированных пород Замын-Уланского месторождения

Компонент, %	Липарит		Перлит		Туф			
	955/90	959/90	958/90	968/90	956/90	974/90	972/90	967/90
SiO_2	75,11	75,48	70,88	68,70	75,93	74,55	70,76	64,85
TiO_2	0,48	0,47	0,48	0,46	0,47	0,48	0,48	0,47
Al_2O_3	11,87	11,37	12,17	11,94	11,09	11,74	10,97	10,79
Fe_2O_3	1,46	1,70	1,68	2,75	1,58	0,94	1,73	2,22
FeO	0,22	0,42	0,35	0,22	0,24	0,38	0,14	0,13
MnO	0,01	0,03	0,06	0,04	0,03	0,01	0,01	0,01
MgO	—	—	—	—	—	—	—	1,02
CaO	1,89	1,58	1,80	2,07	1,88	2,05	4,19	3,07
Na_2O	3,53	3,17	3,65	2,94	3,53	3,56	3,02	1,25
K_2O	4,57	4,76	4,08	4,95	4,24	5,14	5,14	2,93
П.П.П.	0,23	0,47	4,40	5,42	0,51	0,72	3,01	13,29
P_2O_5	0,01	0,01	0,01	0,01	—	0,01	0,01	—
Сумма	99,38	99,43	99,56	99,50	99,51	99,58	99,46	100,03
Цеолит *	0	0	0	20	10	25	15	78

Примечание * – доля в процентах от содержания в породе; прочерк – компонент не обнаружен

Условия образования в Монголии цеолитов различного генезиса

Тип	Собственно-магматический	Миндале-каменный	Гидротер-мальный	Геоавто-клавный	Вулканогенно-лимнический
Предпочтитель-ный возраст вме-щающих пород	Палеозойский – современный	Мезозойско-кайнозойский			Юрский – палеогеновый
Тектонический контроль	Зоны разломов глубинного заложения (линементы и секущие их субмеридиональные глубинные разломы)		Любые нарушения, преимущественно глубинного заложения	Нарушения, связанные с локальной вулканической деятельностью, ослабленные границы между лавовыми потоками	Кольцевые разломы, контролирующие размещение кислых вулканических построек, вулканотектонические депрессии
Исходные породы	Потоки щелочных базальтоидов, составляющих конуса и покровы, образованные трещинными излияниями	Пластовые тела и потоки миндалекаменных базальтов, изливающиеся на обводненные территории	Любые хорошо проницаемые породы, содержащие свободное вулканическое стекло	Любые хорошо проницаемые вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы, обводненные и перекрытые непроницаемым экраном	Кислые и щелочные, вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы
Положение цеолитов во вмещающих породах	Являются микролитами и включенниками в лавах щелочных базальтоидов	Залужают поровые пространства и миндалины, редко замещают стекло основной массы яблизи миндалин	Выполняют любые свободные пространства в породе, замещают основные породобразующие компоненты (стекло, плагиоклазы)		Замещают пепловые частички стекла, выполняют межзерновые пространства
Основные встреченные цеолиты	Анальцим	Гейландит	Гейландит, клиноптилолит, морденит	Клиноптилолит, шабазит, эрионит	Клиноптилолит, феррьерит

региона. Эти зависимости для разных генетических типов цеолитизации показаны в таблице 4.10 и на рис. 4.17.

Основными условиями для образования различных генетических типов цеолитов Монголии являются возраст цеолитизации и тектономагматический контроль распределения вмещающих цеолиты пород.

Что касается возраста, то Э.Э. Сендеровым [Сендеров, Петрова, 1990] и другими исследователями показано, что такие цеолиты, как клиноптилолит и обогащенные кремнеземом разновидности анальцима, неустойчивы во времени, так как они возникают в результате метастабильного роста в поле устойчивости фельзитовой ассоциации полевые шпаты – кварц. Непосредственные наблюдения показывают, что наиболее благоприятный возраст стабильного существования цеолитов в природе – мезозой – кайнозой. Есть малочисленные находки цеолитов в породах, датируемых верхами палеозоя (девон, карбон, пермь), но

литературные данные о присутствии цеолитов в породах древнее силура практически не известны. Вместе с тем, для образования цеолитов требуется время, и чем ниже температура в зоне минералообразования, тем время дольше. Возраст наиболее молодых осадков, в которых найдено около 5% аутигенного клиноптилолита, около 3–3,5 тыс. лет [Рыбалко, Ткачук, 1979]. Массовые же скопления (более 25% объема породы) описываются в осадках, возраст которых превышает палеогеновый [Сендеров, Петрова, 1990].

Знание тектонической обстановки региона важно в связи с тем, что именно тектонические процессы обуславливают закономерности распределения в пространстве исходных для образования цеолитов магматических пород. Д.И. Фрих-Харом и А.И. Лучицкой [1978, 1983] показано, что вся ассоциация разнообразных по составу поздне-мезозойских вулканитов юго-востока и востока Монголии может быть отнесена к единой формации, состоящей из двух генетически связанных ас-



Рис. 4.17. Схема последовательности геологических процессов, ответственных за формирование в Монголии цеолитов разного генезиса

социаций: базальт-трахибазальт-трахиандезитовой и риолит-трахилипаритовой.

Первая ассоциация характеризует начальные стадии вулканизма и ее распространение контролируется протяженными субпараллельными субширотными и северо-восточными разломами (линеаментами) или менее значительными разломами тоже глубинного заложения, занимающими секущее по отношению к линеаментам положение. Вдоль этих зон широко развиты потоки и покровы пористых базальтов, в миндалинах которых отмечалась цеолитовая миндалекаменная минерализация. Эти же разломы контролируют и распределение щелочных базальтоидов, содержащих анальцит в составе якрапленников и основной массы.

Поля распространения второй, более поздней, риолит-трахилипаритовой ассоциации, ответственной за распространение цеолитов вулканогенно-лимнического генезиса, контролируют многокилометровые кольцевые и концентрические морфоструктуры, осложняющие ранние субширотные направления. Согласно исследованиям [Фрих-Хар, Лучицкая, 1978, 1983], кольцевые

морфоструктуры расположены в полях развития базальтов и, скорее всего, маркируют древние вулканические постройки, корневые части которых сложены центральными интрузиями гранитоидов. При этом проявление кислого эксплозивного вулканизма, продуцирующего пеплы, связывается с кольцевыми разломами, ограничивающими эти постройки. Седиментация пеплов и постседиментационные их преобразования происходят, как правило, в пределах вулканотектонических депрессий (как субширотные крупные впадины, так и кальдеры проседания), заполненных в мезозойско-кайнозойское время обширными водными бассейнами.

Современным аналогом подобного процесса может служить подводное извержение в оз. Карымское на Камчатке, произошедшее в 1996 г. [Федотов, 1997; Вакин, Пилипенко, 1998 и др.]. Размер Карымского озера – 4 км, глубина – ~60 м. Оно локализовано в молодых плейстоценовых кальдерах Академии Наук и Карымской, через которые проходит мощная субмеридианальная зона разлома глубокого заложения – активно живущая зона растяжения, формирующая наложенный грабен.

2–3 января 1996 г. после сильного землетрясения и синхронно с вершинным извержением Карымского вулкана в озере было зарегистрировано более 100 подводных взрывов с расходом пирокласти >800 т/с. В результате фреатического извержения вода в озере нагрелась от 0 до 25°C, ее кислотность снизилась от нейтральных значений рН до 3,2, а минерализация увеличилась от 0,1 до 0,8 г/л. Цвет воды изменился от прозрачно-голубого до коричневого. По акватории прокатились волны “озерных цунами”. Образовались новые термальные источники и гейзеры. По данным Е.А.Вакина и Г.Ф.Пилипенко [1998], тепловая мощность озера (вместе с термальными источниками) до извержения составляла 33,5 МВт, после извержения увеличилась примерно в 4 раза до 129 МВт. Интересно отметить, что состав воды и кислотность термальных источников глубинного заложения практически не изменились. Следовательно, можно предположить, что в случае близости магматического очага и берегового (а не подводного) извержения, его тепловой эффект, сказавшийся на температуре воды в озере, будет высоким, а воздействие фумарольных газов и кислых поверхностных вод на состав озерной воды – меньшим, т.е. условия для подводной цеолитизации стекла будут более благоприятными.

Второй, рассмотренный выше тип цеолитизации, – цеолитизация гидротермального генезиса –

постмагматическая, наложенная на уже сформировавшиеся основные и кислые породы, и ее распределение контролируется положением в пределах этих пород разнонаправленных проницаемых зон.

Распределение “геоавтоклавной” цеолитизации может контролироваться тектоническими нарушениями любого порядка и развиваться среди пород, как основного, так и кислого состава, но обязательным условием должно быть наличие непроницаемого разогретого экрана, перекрывающего обводненные толщи, в которых идет цеолитообразование.

Таким образом, формирование цеолитов и цеолитовых месторождений является следствием существования на территории Монголии широкого диапазона геологических, геохимических, гидрологических обстановок, изменяющихся с конца палеозоя до настоящего времени. Наиболее благоприятными они были в мезозое.

Следует отметить также, что как бы не были велики месторождения цеолитов, сформировавшиеся в благоприятных для цеолитообразования условиях, последующие тектонические процессы, и сопутствующие им термобарические и гидротермальные явления могут сделать цеолиты неустойчивыми и превратить их либо в минеральные разновидности SiO_2 , либо в полевой шпат. Именно этот процесс наблюдается в мезо-кайнозойских вулканогенно-осадочных отложениях на Севере Вьетнама.

Заключение

В четырех частях настоящей работы рассмотрены способы образования и условия существования вторичных минералов в зоне литогенеза. Диапазон температур вторичного минералообразования ограничивается температурой 0–350°C, давлением – от атмосферного до 3–6 кбар. Определены: генезис вторичных минералов, особенности их распределения в породах, характер взаимоотношений с первичными матрицами, состав, свойства, зависимость параметров минералообразования от фациальных и тектонических обстановок, практическое значение. В основном исследовалось поведение силикатов, алюмосиликатов и гидроксидов. Показано, что в условиях приведенных температур и давлений вторичные минералы являются: 1) минералами-индикаторами геологических ситуаций, в которые попала материнская порода после седиментации; 2) минералами, изменяющими свойства первичных пород и формирующими их новые инженерно-геологические характеристики; 3) полезными ископаемыми. Этими тремя позициями оценивается значение вторичных минералов в литологии и это значение трудно переоценить.

Вторичные минералы – индикаторы условий постседиментационной жизни осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Количество вторичных минералов, которые могут образовываться в поверхностных и приповерхностных условиях, не так велика. Это слоистые силикаты (каолинит, смектиты, хлорит, слюды, всевозможные смешанослойные сочетания этих минералов), гидроксиды железа и марганца, гидроксиды кремния, цеолиты (главным образом шесть наиболее распространенных), эпидот¹. Именно эти минералы определяют облик измененных пород. Несмот-

ря на то, что процессы изменения пород происходят в совершенно разных условиях, названия минералов остаются неизменными. Однако такая неизменность является кажущейся и относится только к номенклатуре минерала. На самом деле его химические, физические, кристаллохимические и другие свойства чутко реагируют на малейшие сдвиги в физико-химических параметрах окружающей обстановки. Этому способствуют внутренние структуры большинства из перечисленных минералов, которые могут без разрушения основного каркаса сжиматься, обменивать катионы, выделять и поглощать воду, создавать смешанослойные или переходные разности. Такого типа минералы долгое время могут находиться в метастабильном состоянии, обретая устойчивость только тогда, когда стабилизируются внешние условия.

Зоны пассивного тектонического режима. Спокойные тектонические обстановки и медленное постепенное повышение температуры и давления по мере погружения осадочных пород в платформенных прогибах приводят к прогрессивной смене одних минеральных парагенезисов другими, т.е. низкотемпературные водные минералы с подвижными структурами под действием постепенно меняющихся условий сменяются (сверху вниз) более высокотемпературными, маловодными минералами со стабильными структурами. Границы зон постепенные, мощность – до нескольких км. Каждая зона характеризуется развитием двух–трех вторичных минералов, стабильных в *P T* условиях данной зоны.

В условиях медленного прогибания коры на начальных стадиях метасоматического изменения осадочной породы наиболее реакционноспособным первичным материалом являются структурно-неупорядоченные образования, как привнесенные в зону седиментации, так и формирующиеся

¹ Поведение карбонатов и фосфатов, также характерных минералов зоны литогенеза, в данной работе не рассматривается

в ней на этапах литификации – биогенный и абиогенный опал, вулканическое стекло, гидроксиды железа, марганца и другие. Начальная стадия аутигенного минералообразования – растворение первичной фазы и перераспределение компонентов в ее внутренних и периферических частях. В зависимости от параметров окружающей среды процесс растворения идет с разной скоростью. При низкой скорости растворения возможна только диффузионная подвижка компонентов внутри твердой фазы и формирование связей той или иной степени порядка между компонентами. При этом возможна твердофазная перекристаллизация первично структурно-неупорядоченной фазы в кристалл. Эта перекристаллизация может быть точечной, локальной, при которой внутри материнской фазы возникают зародыши новообразований. Состав новообразованной фазы должен полностью соответствовать составу исходной матрицы. Если различия в химизме поровых растворов и растворяющейся фазы значительны, то на фоне медленного растворения возможна перестройка первичной структуры с выносом компонентов и формирование новообразований, отличных по составу от основы. Такие новообразования обычно распределены в краевых частях растворяющегося вещества. В состав новообразованной фазы входят компоненты как материнской фазы, так и окружающего ее раствора. По мере удаления от исходного зерна в сторону порового пространства состав новообразования все более и более сдвигается в сторону состава порового раствора. Новообразование становится кристаллохимически и морфологически более четким.

Быстрое растворение первичных фаз или превращает их в гели, или составляет составляющие их компоненты в поровые растворы. Гелевые фазы в дальнейшем могут уплотняться при потере ими воды, а из поровых растворов новообразованные минералы могут кристаллизоваться и заполнять свободные пространства.

По мере погружения осадка в реакцию вступают фазы, сформированные, в том числе, и на раннедиагенетическом этапе, неустойчивые в меняющихся физико-химических условиях. На небольших глубинах в нейтральных средах такими фазами являются смектиты, цеолиты, гидроксиды Fe, Mn и, возможно, некоторые другие минералы со структурами, характеризующимися слабыми внутрискристаллическими связями. Началом процесса вторичного минералообразования в этом случае также служит медленное растворение, которое способствует выносу обменных катионов из первичной структуры и разрыву слабых связей

внутри кристаллов, иногда образованию некомпенсированных по заряду поверхностных комплексов. Сам первичный минерал при этом не разрушается, но в его пределах создаются условия для уплотнения первичной структуры, формирования зародышей смешанослойных уплотненно-разуплотненных образований, катионного обмена. С возрастанием температуры и давления по мере погружения осадка эти процессы ускоряются. В том же направлении действует на первичный минерал геологическое время.

В агрессивных средах растворение становится преобладающим процессом, и в него вовлекаются не только фазы со слабыми внутрискристаллическими связями, но и порообразующие минералы с жесткими структурами, такие как кварц, полевые шпаты, темновесные минералы, особенно слюда. В этом же направлении действует повышение температуры и давления вплоть до их максимальных значений.

Постепенная смена физико-химических условий вниз по разрезу приводит к формированию региональной вертикальной зональности в распределении вторичных минералов. Она выражается в смене минералов, устойчивых в поверхностных условиях и имеющих структуры низкой степени порядка, на структурно упорядоченные, с малой степенью свободы в кристаллической решетке, устойчивые при более высоких температурах и давлениях. Эти переходы осуществляются постепенно, через ряд метастабильных минеральных фаз. Границы между зонами нечеткие. По простиранию зоны имеют региональное распространение. Среди силикатов и алюмосиликатов наиболее часто наблюдаются следующие переходы в сменах основных вторичных минеральных ассоциаций: а) опал-А → опал-СТ → опал-С → халцедон → кварц; б) монтмориллонит → смешанослойные монтмориллонит-гидрослюда → гидрослюда → слюда; в) монтмориллонит → смешанослойные минералы → хлорит; г) слюды типа 1Md → 1M → 2M₁; д) каолинит ± оксиды Fe, Al, Ti → вермикулит → смешанослойные биотит-вермикулит → биотит; е) филлипсит → клиноптилолит → ломонтит или десмин → эпидесмин → сколецит, или клиноптилолит ± морденит → анальцит ± гейландит → ломонтит → альбит и другие. Смена вторичных минералов в этих ассоциациях происходит постепенно, вследствие постепенных изменений параметров среды минералообразования в процессе прогибания земной коры. Значительное влияние на состав вторичных минералов оказывает также состав первичного матрикса.

Зоны активного тектонического режима. В пределах геоструктур с активным тектоническим режимом основными факторами вторичного минералообразования выступают не изменения значений тепловых характеристик и литостатического давления в зависимости от глубины погружения осадков, а параметры восходящих глубинных термальных потоков и величины стрессовых (тектонических) напряжений.

Гидротермальные системы, как правило, локализованы в зонах с активным тектоническим режимом, контролирующим продвижение и/или стабилизацию магматических масс, которые, в свою очередь, являются эндогенным теплоносителем, нагревающим близповерхностные водоносные комплексы. В зависимости от расположения теплового источника и особенностей тектонического и литологического строения конкретного региона тепловые потоки распространяются по вертикали или латерали и формируют пластовые или трещинные термальные растворы.

Основная роль в контроле стабильного существования гидротермальных аутигенных минералов принадлежит температуре, давлению, кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным свойствам растворов. Большое значение имеют геохимические барьеры и перепады в содержании O_2 , CO_2 и других компонентов парогазовой смеси. Соответственно, эти же параметры и пути движения термальных растворов определяют закономерности формирования вторичной (метасоматической) минеральной зональности. Зональность выражается в смене снизу вверх (по разрезу) и от очага разгрузки к периферии (по простиранию) относительно высокотемпературных вторичных минеральных ассоциаций низкотемпературными. Мощность отдельных зон и состав преобладающих минеральных ассоциаций зависят, в первую очередь, от температур и давлений в недрах теплоаномалий. Чем выше эти параметры, тем более мощные и более высокотемпературные зоны фиксируются вблизи земной поверхности. Такая зависимость объясняется тем, что эти же параметры (T, P) определяют основные факторы вторичного минералообразования, т.е. температуру, состав, минерализацию фильтрующихся термальных растворов, их кислотно-щелочные, окислительно-восстановительные свойства, а также уровни, на которых перегретые растворы начинают взаимодействовать с кислородом воздуха. Мощность и положение в пространстве вторичной минеральной зональности контролируется также положением проницаемых зон в пределах конк-

ретных теплоаномалий: минеральная зональность может быть пластовой и трещинной. Состав исходных пород оказывает второстепенное влияние на распределение зон.

Изменение параметров в недрах теплоаномалий приводит к изменениям конфигурации, размеров и температур в зонах разгрузки термальных растворов. Выразителями или воплощениями таких изменений являются вторичные минеральные ассоциации, замещающие первичные породы полностью или их отдельные компоненты, а также заполняющие свободные пространства в исходных породах. Выделяются прогрессивная, экстремальная и регрессивная стадии вторичного минералообразования. Эти стадии соответствуют разным этапам жизни гидротермальных систем, включающим нарастание температурных градиентов и первичный прогрев вмещающих толщ, достижение системой максимальных характеристик и затухание процесса. Время жизни такой системы может быть более миллиона лет. Вторичные минеральные парагенезисы, стабильные в условиях одной из стадий, по мере развития процесса частично или полностью уничтожаются, замещаются полностью обновленным парагенезисом или образуют замещающий комплекс (ассоциацию) с предыдущим или предыдущими парагенезисами. Сформированная таким образом вторичная минеральная ассоциация может насчитывать до десятка новообразованных минералов. По конкретным компонентам первичной породы (вкрапленники, микролиты, основная масса, свободные пространства и т.п.) образуется свой набор вторичных минералов и минеральных ассоциаций. Первичные и вторичные минералы часто связаны химическим или кристаллохимическим сродством, но могут и резко различаться.

В основе механизма замещения первичных компонентов породы лежит их частичное или полное растяжение и частичное или полное разрушение при этом первичных кристаллических решеток минералов. В зависимости от степени и характера разрушения, а также гидрохимических и гидродинамических свойств раствора последующее минералообразование осуществляется различными путями. Это может быть диффузионное перераспределение компонентов на границе раствор-минерал (пример – альбитизация или ломонтитизация основного плагиоклаза), кристаллизация новообразованных фаз из гидрогелей (пример – формирование комплекса гидроксидов железа и смектита на основе гидратированных оливина или гиперстена), заполнение свободных пространств фазами, выпавшими из раствора, и другие способы.

Растворение, разрушение первичных компонентов, как правило, начинается по направлениям их ослабленных частей – дефектам структуры, двойниковым швам, зонам роста, межзерновым границам и т.п. Характерные формы новообразований – псевдоморфозы, сохраняющие очертания первичного кристалла, а также пламя-, веретено-, веерообразные новообразования вдоль ослабленных зон. Собственные хорошо образованные кристаллы новообразований наблюдаются только в пределах свободных пространств и образуются при росте минерала из раствора.

Отличительной особенностью вторичных гидротермальных минералов является локальное непостоянство их химического состава, физических свойств и других характеристик, приводящие к постепенным, в ограниченном пространстве, изменениям кристаллической структуры и превращению одного минерального вида в другой. Особенно такие превращения характерны для цеолитов и слоистых силикатов. Обращает на себя внимание присутствие в ограниченном пространстве измененной породы ассоциаций нескольких вторичных минералов или нескольких их генераций. Характерно сосуществование равновесных и неравновесных с раствором твердых фаз, наличие как стабильных, так и метастабильных минералов. Выявляется постепенное изменение химического состава, оптических и других свойств всех вторичных минералов, наблюдаемое не только при изменении глубины, но и в пределах конкретных зон, трещинных или поровых пространств. Особенно чуткими в этом отношении являются цеолиты.

Восходящая фильтрация термальных растворов является тем основным фактором, который отличает гидротермальную вторичную минеральную зональность от зональности, сформированной в процессе диа-, катагенетического изменения пород. При диа-, катагенезе возможна только прогрессивная смена (первоначально существующих в материнской породе) более водных с подвижными кристаллическими решетками минералов, менее водными со стабильными структурами вторичными минералами. Этот процесс направлен от поверхностных зон земной коры к глубинным. В гидротермальном процессе эта прогрессивная стадия имеет противоположное направление. Чем выше температура и давление в недрах теплоаномалий, тем ближе к земной поверхности продвигается высокотемпературная (предположим, эпидот-хлоритовая) зона. На экстремальной стадии развития гидротермальной системы стабильными, высокотемпературными безводными или мало-водными вторичными минералами вблизи повер-

хности замещены практически все компоненты исходных пород, в том числе породобразующие силикаты и алюмосиликаты. На регрессивной стадии вторичного гидротермального минералообразования, когда происходит остывание питающих тепловых очагов гидротермальной системы, и, соответственно, понижение температуры циркулирующих термальных растворов, направление вторичных изменений снова меняется и прослеживается от поверхности к глубине. При этом предыдущие вторичные минеральные парагенезисы частично или полностью уничтожаются. На регрессивной стадии безводные высокотемпературные минералы замещаются водными низкотемпературными. Чем меньше становятся температура и давление в недрах гидротермальной системы, тем глубже опускается граница развития регрессивного вторичного минерального парагенезиса. Вертикальная вторичная минеральная зональность все больше начинает напоминать обычную прогрессивную диа-, катагенетическую зональность. Отличия нужно искать в особенностях состава минеральных парагенезисов и в характере преобразования исходных породобразующих минералов. В частности, например, парагенетическая ассоциация альбит+эпидот+ломонтит+монтмориллонит, несомненно, будет гидротермальной. Локальные примеры смены ранних вторичных минеральных парагенезисов поздними хорошо читаются в трещинах растяжения, заполненных гидротермальными новообразованиями.

Цеолиты являются важными минералами-индикаторами гидротермального минералообразования. Особенности гидротермального цеолитообразования, прежде всего, заключаются в широком видовом наборе цеолитов. На редком гидротермальном месторождении встречено менее шести видов цеолитов. Обычно они распространены в верхних частях разрезов гидротермальных месторождений до глубины немногим более 1000 м, наиболее предпочтительный интервал 5–650 м. Распределение по разрезу очень неравномерное, чаще точечное, подчеркивающее наиболее проницаемые зоны во вмещающих породах. В случае месторождений с пластовой фильтрацией вод наблюдается некоторая горизонтальная зональность в распределении по пластам цеолитов сходного состава. Эта зональность может быть осложнена поздними нарушениями, заполненными новыми генерациями цеолитов. В пределах заполняемого свободного пространства (трещины, каверны, раздувы) обычно наблюдается несколько минеральных видов цеолитов, сменяющих друг друга от краевых (вблизи

породы) частей свободного пространства к центру. Обычно эти виды связаны постепенными переходами составов. Часто эволюция состава наблюдается в пределах одного минерального вида (присутствуют разные генерации одного и того же цеолита) и отражает смену физико-химических условий в данном конкретном участке породы во времени. Температурный интервал кристаллизации цеолитов на реальных месторождениях оценивается от 50 до 240°C. Как правило, можно установить нисходящую ветвь цеолитообразования, начинающуюся от относительно высокотемпературных низкокремнистых кальциевых цеолитов – вайракита и ломонтита – и заканчивающуюся более высококремнистыми кальциево-натровыми или натровыми, относительно низкотемпературными десмином, клиноптилолитом, мордени- том и другими.

Повышенное давление может действовать на породу в двух направлениях – растяжения и сжатия. В случае растяжения образуются свободные, часто протяженные трещинные пространства, заполняемые вторичными минералами, состав которых зависит от состава и свойств циркулирующих растворов. При высоком тепловом потоке вторичные минералы будут аналогичны тем, которые образуются в результате гидротермального литогенеза. Мощность заполнений и околотрещинная метасоматическая зональность будут зависеть от величины и мощности теплоносителя, нагревающего циркулирующие по трещинам растворы. Если тепловой потенциал региона невелик, то в большинстве случаев внутри трещинных пространств циркулируют низкотемпературные гидрокарбонатные или сульфатные растворы, заполняющие свободные пространства низкотемпературными карбонатами или сульфатами (преимущественно кальцитом или гипсом).

Сжатие пород приводит к их уплотнению, уменьшению в объеме, смятию в складки. В этих случаях из пород в первую очередь вытесняется цемент, и раздавливаются, сминаются пластичные и подвергаются коррозии и перекристаллизации устойчивые породообразующие минералы. Характерны структуры бластеза, трещиноватости, направленная вытянутость и струйчатость в расположении слоистых силикатов. Цемент пород, как правило, становится пленочным. В условиях умеренного давления из первичных (в основном глинистых) минералов вытесняется вода. При сжатии таких пород, как аргиллиты и алевролиты, глинистые минералы преобразуются полностью в хлорит и гидрослюда. Это преобразование происходит сразу, без формирования промежуточных фаз.

Присутствие метастабильных смешанослойных минералов может отмечаться лишь спорадически среди пород, способных экранировать направленным напряжениям. Характерна региональная неустойчивость первичных полевых шпатов. В замещающем комплексе, развивающемся по полевым шпатам, всегда присутствуют каолинит и кальцит. Иногда зоны подобного регионального изменения маркируют направления глубинных разломов среди пород, претерпевших более ранние диа-, катагенетические изменения.

В результате направленного воздействия стресса осадочные породы приобретают многие черты и особенности, характерные для пород, преобразованных на стадии глубокого катагенеза. К этим особенностям можно отнести следующие: развитие слюдисто-хлоритового вторичного замещающего комплекса, отсутствие смектита и спорадическое появление смешанослойных минералов; наличие в большинстве типов пород структур перекристаллизации (бластеза); присутствие извилисто-петлеобразных и выпукло-вогнутых (конформных) сочленений минералов; предельное уплотнение пород. Однако существуют и отличия. Прежде всего, это отсутствие метасоматической зональности. Под действием стресса из структур вторичных слоистых силикатов выжимается вода, и такие минералы как хлорит и слюда при повышенных давлениях устойчиво существуют в разрезе на всех глубинах, в том числе и на незначительных. Если в разрезе присутствуют пласты или слои пород, способные противостоять стрессовым напряжениям (например, конгломераты или валунники), то в цементе этих слоев могут сохраняться вторичные минералы низкой степени метаморфизма. При этом в разрезе возникает как бы подобие зональности, но эта зональность фиксирует не прогрессивное изменение параметров минералообразования по мере погружения осадка, а отражает разницу в упругих свойствах вмещающих пород и в связи с этим неравномерное распределение среди них давления. Результатом повышенного направленного давления является также характерная струйчатость, ориентированность, вытянутость в распределении составляющих породу вторичных минералов. Среди минералов-индикаторов воздействия стресса на породы, помимо хлорита и слюды, следует отметить каолинит, развивающийся по полевым шпатам, и кальцит, залечивающий поздние трещины. Цеолиты не являются характерными минералами зон сжатия.

Синхронно с неорганической составляющей на действие стресса реагирует органический

материал, присутствующий в разрезе в виде пластов, линз, включений. Причем, чем больше мощность пластов, тем более он способен противостоять стрессовым напряжениям и тем меньшие изменения в нем фиксируются. Под воздействием дополнительного направленного давления гумусовое органическое вещество способно преобразовываться не только в угли разных степеней метаморфизма, но и приобретать битуминозность. Материалы настоящего исследования свидетельствуют о том, что под действием стрессовых напряжений в битумы превращаются угли, предварительно метаморфизованные до марок Д и Г. Свойства новообразованных битумов соответствуют свойствам бедных нефтематеринских пород.

Предложенные критерии сходства и различия вторичных минеральных парагенезисов, образовавшихся в осадочных и вулканогенно-осадочных породах в различных геолого-тектонических обстановках, могут помочь реконструировать те процессы и факторы, благодаря которым в древних осадочных или вулканогенно-осадочных породах была сформирована та или иная вторичная минеральная ассоциация. Минералогические индикаторы могут определить преимущественные геологические процессы, определяющие историю того или иного региона, и показать какие давления, температуры и сопутствующие им явления, господствовали на протяжении того или иного этапа развития конкретной территории. Вторичное минералообразование происходит на всех этапах жизни геологической структуры, и более ранние вторичные минералы становятся основой для более поздних, формирующихся в изменяющихся обстановках.

Вторичные минералы изменяют свойства первичных пород и формируют их новые инженерно-геологические характеристики. Рассматриваемые вторичные минералы – слоистые силикаты, цеолиты, гидроксиды Si, Fe, Mn – обладают значительно более ажурными и рыхлыми структурами, чем первичные породообразующие минералы. Частично или полностью замещая первичные породы, вторичные минералы придают им совершенно новые свойства. В зонах пропаривания на местах выходов перегретых термальных растворов хорошо известны примеры полного преобразования исходных дацитов и липаритов в каолинитовые глины. При этом порфировая структура исходной породы остается как бы нетронутой: в обнажениях хорошо видна форма вкрапленников плагиоклаза и кварца, структура основной массы. Однако все это моментально исчезает, как только рукой или каким-либо предме-

том коснешься естественного выхода. Порода оказывается мягкой пластичной глиной. То же самое наблюдается в бортах кислых кальдерных озер и в кратерных кальдерах действующих вулканов. Аналогичным образом формируются поля опалитов, превращающихся в процессе старения во вторичные кварциты.

Развитие вторичных минералов изменяет пористость, проницаемость, влагоемкость, прочность и другие свойства исходных пород, причем, как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения этих показателей. Так, например, Ю.В. Фролова с соавторами пишут: "...Следует отметить, что в процессе гидротермальной переработки в некоторых метасоматических зонах происходит постепенное выравнивание значений инженерно-геологических показателей свойств пород, изначально отличавшихся по структурно-минералогическим особенностям и инженерно-геологическим характеристикам. Так, в зонах цеолитовых пропилитов и гидротермальных аргиллитов Паужетской ГТС, аргиллизированных пропилитов, вторичных кварцитов и опалитов Океанской ГТС, в зонах "вскипания" обеих систем изначально разные свойства алевритовых, псаммитовых, псефитовых и даже крупнообломочных туфов, испытывавших интенсивное воздействие гидротерм, становятся крайне близки. Например, неизмененные алевритовые туфы имеют пористость $40 + 45 \%$, прочность $15 + 20$ МПа, псаммито-псефитовые – $20 + 25 \%$ и $30 + 50$ МПа, крупнообломочные – $10 + 15 \%$ и $70 + 80$ МПа. При интенсивной низкотемпературной пропилитизации туфов, независимо от их первичной размерности, формируется хлорит-ломонитовая порода с пористостью $35 + 40 \%$ и прочностью несколько МПа. Под действием высокотемпературных кислых терм и алевритовые, и крупнообломочные туфы преобразуются в прочные ($R_c > 100$ МПа) вторичные кварциты с пористостью $10 + 15 \%$. Однако алевритовые и псаммито-псефитовые породы перерабатываются быстрее (первые в силу значительного содержания неустойчивого стекловатого материала, вторые – вследствие высокой проницаемости), чем крупнообломочные туфы" [Фролова и др., 1999, с. 40].

Особенно важна переработка глинистых пород в гидрослюдистые аргиллиты и любых пород в цеолитолиты. В первом случае выделяется такое количество воды, которое способно образовывать растворы, обогащенные CO_2 , H_2S и газообразными углеводородами. Эти растворы, внедряясь в вышележащие породы, способны разуплотнять последние и формировать в них новые текстуры,

минералы и полезные ископаемые. Во втором случае, при цеолитизации, изменяются коллекторские свойства пород, увеличивается их проницаемость. Обладая сорбционными свойствами, цеолиты действуют в измененной породе как концентраторы полезных компонентов, ионнообменники, поглотители легких фракций углеводородов и др.

Формирование цеолитовых глин может происходить не только в процессе гидротермального изменения пород, но и на стадиях диагенетической переработки реакционноспособного материала, такого как биогенный и абиогенный опал, вулканическое стекло и др. Непосредственно после седиментации осадка и даже на стадии незакончившейся его литификации начинаются метасоматические процессы, приводящие к превращению вулканогенных (туфы, тефры) или вулканогенно-осадочных (туфопесчаники, туфогиллиты, радиоляриты и т.п.) пород в типично осадочные образования, такие как глины или глинистые песчаники, обогащенные цеолитами. Основными факторами данного процесса являются температура и соленость (кислотность-щелочность) вод бассейна седиментации и химический состав материнской твердой фазы (главным образом, изменяющейся пирокластики). В процессе цеолитизации изменение этих параметров даже в приповерхностной зоне может привести к тому, что новообразованные цеолиты, в свою очередь, становятся метастабильными и превращаются либо в смектиты (вплоть до образования бентонитов), либо в новые стабильные генерации цеолитов, отличающиеся от первых генераций и составом, и структурой. Эти преобразования могут происходить в изолированных водоемах без дополнительного погружения осадочных толщ. Иногда можно наблюдать смены новообразованных цеолитсодержащих минеральных парагенезисов в зависимости от изменения фациальных и межсезонных обстановок бассейнов седиментации (например, в содовых озерах). При этом может формироваться горизонтальная зональность в распределении вторичных минералов. Смена цеолитов может идти не только в сторону формирования новых цеолитов и смектитов, но и в сторону образования таких минералов, как кварц или альбит. В частности не исключено, что альбит в таких породах, как спилиты, образуется на основе цеолита.

Цеолитовые глины, локализованные, как правило, в поверхностной и приповерхностной частях осадочного чехла, являются наиболее ценными информаторами о процессах, происходящих в осадочной породе непосредственно после ее седимен-

тации иногда еще до полной литификации. Анализ способов образования и характера распределения цеолитовых глин показывает, что главными факторами, влияющими на их состав, являются состав и свойства первичных матриц и реагирующих с ними растворов. Влияние температуры сказывается в том, что нагретые поровые растворы реагируют с первичной фазой более интенсивно и процессы изменения ускоряются.

Вторичные минералы – полезные ископаемые. Особенности внутренних структур большого числа вторичных минералов – их способность к сжатию–расширению, сорбции–десорбции, отдаче и приему воды, ионно-обменным и другим свойствам – делает вторичные минералы и содержащие их породы перспективным полезным ископаемым, применяемым в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства, на природоохранных объектах. Достаточно перечислить такие отрасли промышленности, как нефтехимия, бурение, литейное производство, очистительные сооружения, в том числе дезактивационные, стекольная и фарфоровая промышленность, медицина, фармацевтика, косметология и др. В сельском хозяйстве вторичные минералы применяются как кормовые добавки, удобрения, антислеживатели, очистители и в других областях.

В настоящей работе в отношении к вторичным минералам как к полезным ископаемым главное внимание было уделено цеолитам. Опыт работы с этой группой минералов, анализ генетических типов цеолитов и характера распространения их в вулканогенных и вулканогенно-осадочных породах позволили установить критерии поиска цеолитового сырья. Применение этих критериев на практике привело к открытию и детальному изучению на территории Монголии крупнейшей в мире цеолитоносной провинции, включающей различные генетические типы цеолитовой минерализации. Эти же критерии позволили впервые описать цеолиты в неогеновых отложениях Вьетнама.

Вторичные минералы фиксируют своим появлением окончание определенного цикла тектономагматического развития определенного региона. Например, для того, чтобы возникли промышленные месторождения цеолитов вулканогенно-лимнического генезиса, в определенном временном интервале должен был произойти ряд геологических событий, включающий, частности, возникновение (или обновление) глубинной тектонической активности. Тектонические процессы привели, с одной стороны, к выводу магматических масс в поверхностные зоны, формированию вулканических построек, излияниям лав и эксплозий кислого

вулканического материала, с другой – к образованию глубоких депрессий, заполненных изолированными водоемами, способными аккумулировать и вулканический материал. Только после этого диагенетические преобразования кислого стекла тефры привели к формированию цеолитов. В Монголии этот цикл длился в течение временного периода от ранней до поздней юры и даже до начала раннего мела. Если бы в меловое время или позднее тектоно-магматическая активность региона возобновилась, как это произошло во Вьетнаме, цеолиты были бы уничтожены.

Этот вывод чрезвычайно важен. Исследуемые в данной работе вторичные минералы устойчиво существуют только в относительно стабильных

поверхностных или близповерхностных условиях. Изменение тектоно-магматической ситуации и температурно-барических параметров в недрах, возобновление гидротермальной деятельности, изменение физико-химических свойств циркулирующих растворов – все это приводит к уничтожению или изменению вторичных минеральных парагенезисов. Реконструировать их былое присутствие либо невозможно, либо потребуются очень тщательное изучение более поздних наложенных минеральных ассоциаций или минеральных парагенезисов. Придется восстанавливать историю наложенных процессов, что особенно трудно, если регион за время существования претерпевал неоднократные смены геодинамических режимов.

Литература

- Али-Заде Х.А., Хейров М.В., Хайрулин Р.К. Цеолитовая минерализация в вулканитах верхнемеловых отложений Казахского прогиба (Азербайджанская ССР) // Докл. АН АзССР. 1978. Вып. 34. № 9. С. 44–51.
- Анастасенко Г.Ф. Бороносность траппов северо-запада Сибирской платформы // Л.: ЛГУ. 1978. С. 1–135.
- Анастасов И., Да Ванг Бант. Тонкодисперсные минералы и эволюция минерального состава почв, развитых на цеолитах // Почвоведение и агрохимия. 1984. Вып. 19. № 4. С. 47–57.
- Андреева О.В., Головин В.Д. О цеолит-гидрослюдисто-монтмориллонитовом типе аргиллитов, вмещающих урановое оруденение // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 4. С. 940–944.
- Арешев Е.Г., Гаврилов В.П., Донг Ч.Л. и др. Геология и нефтегазоносность фундамента Зондского шельфа. М.: Нефть и газ, 1997. 284 с.
- Багин В.И., Девяткин Е.В., Салтыковский А.Я. Некоторые результаты термоманнитных исследований кайнозойских базальтов центральной Монголии. В кн.: Ассоциации вулканогенных пород МНР, их состав и стратиграфическое положение. М.: Наука, 1973. С. 47–53.
- Базарова Т.Ю. К вопросу о природном натровом лейците // Геология и геофизика. 1983. № 5. С. 130–134.
- Байраков В.В. Геологические особенности локализации морденитовой минерализации в трассах Святой горы (Карадаг, Крым). В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 140–145.
- Будникова В.И., Сыслова Г.Т. Тунгусская цеолитовая провинция. В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 159–162.
- Вакин Е.А., Пишпенко Г.Ф. Гидротермы Карымского озера после подводного извержения 1996 г. // Вулканология и сейсмология. 1998. № 2. С. 3–27.
- Валуев Г.П. О возможности диагностики членов изоморфного ряда гейландит-клиноптилолит. В кн.: Методы диагностики и количественного определения содержания цеолитов в горных породах. Новосибирск, 1985. С. 50–55.
- Вальтер А.А., Боблович Ф.Н. Породообразующий клиноптилолит в осадках метеоритного кратера // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 710–714.
- Вассоевич Н.Б. Стадии развития нефтематеринских отложений терригенного типа. В кн.: Происхождение нефти. М.: Гостехиздат, 1955.
- Винклер Г. Генезис метаморфических пород // М.: Мир, 1969. С. 1–247.
- Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С., Прохоров В.Г. Краткий справочник по геохимии. М.: Недра, 1970. С. 1–278.
- Воронков А.К., Яковлев В.Г., Хан М.Т. и др. О модификациях кремнезема и цеолитов в породах Ауминза-Бесапанского комплекса Центральных Кызыл-Кумов // Зап. Узб. отд. минерал. об-ва АН УзССР. 1978. № 31. С. 12–14.
- Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. Т. 1. М.: Недра, 1979. 626 с.
- Гатинский Ю.Г. Латеральный структурно-формационный анализ. М.: Недра, 1986. 195 с.
- Геологический словарь. Т. 1. М.: Недра, 1973а. 487 с.
- Геологический словарь. Т. 2. М.: Недра, 1973б. 455 с.
- Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 4. М.: Недра, 1967. 476 с.
- Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Т. 12. М.: Недра, 1978. 259 с.
- Геология Монгольской Народной Республики. Т. 1. Под ред. Н.А. Маринова и др. М.: Недра, 1973. 583 с.
- Гейтнер А.Р. Палагонит и процесс палагонитизации // Литология и полезн. ископаемые. 1977. № 5.
- Гейтнер А.Р., Кристманнсдадтир Х., Селезнева М.А. Вторичные минералы базальтоидов, измененных гидротермальным расколом на полуострове Рейкьянес (Исландия) // Литология и полезн. ископаемые. 1987. № 2. С. 25–41.
- Гейтнер А.Р., Петрова В.В. Стадийность контактового и гидротермального аутигенного минералообразования в зонах дайковых роев Исландии // Литология и полезн. ископаемые. 1998. № 1. С. 78–92.
- Главатских С.Ф., Равский М.И. Высокремнистые цеолиты Долины Гейзеров (Камчатка) и Бадхыза (Туркмения) // Вулканизм и формирование полезных ископаемых в подвижных областях Земли. Тез. докл. Тбилиси, 1980. С. 174–175.
- Дир А.У., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т. 1. М.: Мир, 1965. 371 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 211 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. 175 с.

- Дриц В.А., Петрова В.В., Горшков А.И. и др. Марганцевые минералы Fe-Mn-микроконкреций в осадках Центральной части Тихого океана и их постседиментационные преобразования // Литология и полезные ископаемые. 1985. № 3. С. 17–39.
- Ершов-Шак В.А., Карлов Г.А., Бухин А.С., Сазаров Б.А. Генетические и кристаллохимические особенности глинистых минералов гидротермалитов и осадков гидротермальных озер. Современное вулканогенно-гидротермальное минералообразование // Материалы первой сессии Камчатского отделения ВМО. Петропавловск-Камчатский, 1989. Часть I. Владивосток: изд-во АН СССР, 1992. С. 19–50.
- Жабин А.Г. Онтогенез минералов. М.: Наука, 1979. 275 с.
- Зайцев Н.С., Косовская А.Г., Петрова В.В. и др. Первые находки цеолитов в МНР // Литология и полезные ископаемые. 1986. № 2. С. 125–128.
- Запорожцева А.С., Вишневская Т.Н., Гушинский П.И. Цеолиты меловых отложений сенера Якутии // Литология и полезные ископаемые. 1963. № 2. С. 161–177.
- Запорожцева А.С., Вишневская Т.Н., Дубарь Г.П. О последовательном замещении кальциевых цеолитов в вертикальных разрезах осадочных толщ // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 2. С. 448–451.
- Исмаил-заде А.Д., Мустафья Ф.А. О цеолитах Талыша // Изв. АН АзССР. Сер. геол.-геогр. 1964. № 5. С. 65–67.
- Казьмин Л.А., Мухина А.М. Особенности образования цеолитов в корях выветривания туфов основного состава. В кн. Литогенез, рудоносность и цеолиты. Николаевск-на-Амуре, 1987. С. 68–69.
- Каймаков А.К., Колбзарь К.П., Волков Н.Е. и др. О цеолитонности главной железорудной зоны Тургая // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1986. № 2. С. 66–70.
- Карабаев М.С., Исмаилов М.И., Шааков Б.Б. Цеолиты Сарытауского вольфрамового месторождения (Восточный Букантау, Центральные Кызыл-Кумы) // Узб. Геол. журн. 1985. № 6. С. 67–70.
- Каргин В.А. Адсорбция электролитов на кремнекислоте, полуторных окислах и их смешанных гелях // Успехи химии. 1939. Т. 8, вып. 7.
- Кашинцев Л. Г. Петрохимические и геохимические особенности изменения палагонитизированных базальтов в глубоководных условиях // Океанология. 1975. Т. XV, вып. 2.
- Киров Т.Н., Сендеров Э.Э., Печегаров В.И. Экспериментальная цеолитизация вулканического стекла по данным скакирующей электронной микроскопии // Геохимия. 1984. № 9. С. 1283–1292.
- Колесников Ч.М. Биогеохимическое изучение гидрохимии и термичи меловых лимнических водоемов Монголии. В кн. Мезозойские озёрные бассейны Монголии. Л.: Наука, 1982. С. 101–125.
- Колодезников К.Е., Новгородов П.Г., Матросова Т.В., Степанова Я.Я. Кемпендяйский цеолитоносный район. Якутск. Якутский научный центр СО РАН, 1992. 68 с.
- Колорудин В.И. Мезозойские и кайнозойские терригенные отложения Северо-Востока и Дальнего Востока России. М.: Наука, 1992. 126 с.
- Коробов А.Д. Современное глинообразование Паужетской гидротермальной системы (Южная Камчатка). Современное вулканогенно-гидротермальное минералообразование. Материалы первой сессии Камчатского отделения ВМО. Петропавловск-Камчатский, 1989. Часть I. Владивосток: изд-во АН СССР, 1992. С. 66–80.
- Коробов А.Д., Гончаренко О.П., Рихтер Я.А., Гуцака Я.А., Главатских С.Ф. Стадийность постмагматических процессов Паужетской гидротермальной системы (Южная Камчатка). Современное вулканогенно-гидротермальное минералообразование. Материалы первой сессии Камчатского отделения ВМО. Петропавловск-Камчатский, 1989. Часть I. Владивосток: изд-во АН СССР, 1992. С. 81–94.
- Коробов А.Д., Краснова В.Н. Цеолиты из гидротермально-метасоматических пород Убаганской структурно-формационной зоны (Кустанайская обл.). В кн. Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 153–158.
- Кротаев М.Ю. Зональность гетерогенных гидротермальных систем // Изв. РАН. Сер. геол. 1990. № 7. С. 133–145.
- Косовская А.Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилуйской впадины Западного Верхоянья. Труды ГИН. Вып. 63. М.: изд-во АН СССР, 1962. 204 с.
- Косовская А.Г. Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций // Литология и полезные ископаемые. 1975. № 2. С. 23–44.
- Косовская А.Г. Развитие идей Л.В. Пустовалова в проблеме преобразования осадочных пород в метаморфические // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. 1993. № 4. С. 22–35.
- Косовская А.Г., Гущина Е.Б., Дриц В.А. и др. Минералогия и генезис мезо-кайнозойских отложений Атлантического океана по материалам рейса 2 "Гломар Челленджер" // Литология и полезные ископаемые. 1975. № 6. С. 12–35.
- Косовская А.Г., Петрова В.В., Каледа К.Г. и др. Минералогия преобразований олигоценых базальтов хр. Рейкьянес (скв. 407 DSDP). В кн. Минеральные преобразования пород океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 19–41.
- Косовская А.Г., Шутов В.Д., Кац М.Я. Цеолиты клиноптилолитовой – гейландитовой группы, как индикаторы геологических обстановок континентов и океанов. В кн. Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 9–30.
- Кравая Т.С. Генетические типы грубообломочных отложений стратовулканов. М.: Недра, 1977. 127 с.
- Кристин С.Я., Максимов В.А. Новые данные о составе и строении угленосных отложений Егоршино-Каменского района. В сб. Геология угольных месторождений. Екатеринбург: УГИ, 1993. С. 108–117.
- Кузнецкий Б. М. Палагонитовые базальты Тимана. Тр. ИГН АН СССР Петрограф. сер. 1940. Вып. 25. С. 7–22.
- Курнасов В.Б. Гидротермальные изменения базальтов в Тихом океане и металлоносные отложения. М.: Наука, 1986. 252 с.

- Лисицын А.П.** Аморфный кремнезем в донных осадках Тихого океана. В кн.: Тихий океан: Осадкообразование. Т. 2. М.: Наука, 1970.
- Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю.** Цеолиты в осадках литологического профиля через Тихий океан // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 2. С. 9–21.
- Логвиненко Н.В.** Постдиагенетические изменения осадочных пород. Л.: Наука, 1968.
- Логвиненко Н.В., Орлова Л.В.** Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 237 с.
- Лукьянова В.Т.** Катагенез в орогенных областях. М.: Товарищество науч. изд. КМК ЛТД, 1995. 174 с.
- Ляхович В.В.** К минералогии палагонитов. Минералог. сборник Львовского геол. о-ва, 1957. № 11. С. 193–222.
- Магер А.В.** Цеолиты Забайкалья. В кн.: Литогенез, рудоносность и цеолиты вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций Дальнего Востока и Сибири и их примененис в народном хозяйстве. Николаевск-на-Амуре, 1987. С. 29–30.
- Маракушев А.А.** Соотношение литогенеза и метаморфизма. В кн.: Глинистые минералы в литогенезе. М.: Наука, 1986. С. 103–112.
- Мартынов Ю.А., Худоложский В.О., Нариль Г.А.** Некоторые особенности цеолитовой минерализации Бухтынской вулканотектонической структуры (Нижнее Приамурье). В кн.: Геология окраин континента Владивосток: Наука, 1979. С. 156–161.
- Махнач А.А.** Катагенез и подземные воды. Минск: Наука и техника. 1989. 335 с.
- Минералы.** Справочник. Т. 4, вып. 1. Слоистые силикаты. М.: Наука, 1992. 599 с.
- Михайлова А.С.** Типы цеолитов стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений // Геология, генезис и использование природных цеолитов: Тез. докл. Ч. 1. Эвенигород, 1978. С. 10.
- Михайлов А.С.** Цеолиты стратифицированных осадочных и вулканогенно-осадочных отложений. В кн.: Природ. цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 53–58.
- Михайлова А.С., Карпова М.И., Волкова С.А.** Цеолиты в коре выветривания карбонатных пород Воронежской антеклизы // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 2. С. 155–160.
- Михеев В.И.** Рентгенометрический определитель минералов. М.: Изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957. 869 с.
- Мицюк Б.М.** Механизм растворения кремнезема и извлечения его из растворов в природных условиях // Геохимия. 1972. № 9. С. 1133–1136.
- Мицюк Б.М.** Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев: Наукова думка, 1974.
- Мицюк Б.М.** Механизм растворения кремнезема в гидротермальных растворах различной природы. – В кн.: Материалы X Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической петрографии. Киев: Наукова думка, 1978. С. 244–249.
- Муратов В.И.** О глиниобразовании в океанических осадках юго-западной части Тихого океана // Литология и полез. ископаемые. 1974. № 4.
- Муратов В.И.** Минеральные парагенезы глауконито-кремнистых формаций. М.: Наука, 1983. 205 с.
- Набоко С.И.** Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 171 с.
- Набоко С.И., Берхин С.И.** Состав и структура спаренных гидротермальных зеленых минералов месторождения Горячий Пляж (о. Кунашир). В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1970. С. 71–78.
- Набоко С.И., Карпов Г.А., Розникова А.П.** Гидротермальный метаморфизм пород и минералообразование. В кн.: Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965.
- Наковник Н.И.** Вторичные кварциты СССР. М.: Изд-во Недра, 1968. 335 с.
- Наковник Н.И.** Пропилитизированные породы, их минеральные фации, генезис и практическое значение // Зап. Всес. Мин. о-ва. 1954. Вып. 2. Ч. 83.
- Наседкин В.В., Кваша В.В., Стаханов В.В.** Бентонит в промышленности России. М.: ГЕОС, 2001. 135 с.
- Наседкин В.В., Соловьева Т.Н., Нистратова И.Е. и др.** Сравнительная характеристика минерального состава цеолитовых пород горы Ягодной и продуктов современного минералообразования долины р. Банной п-ва Камчатки. В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1988. С. 70–85.
- Наседкина В.Х.** Цеолиты в бокситовой толще Северо-Онежского района. В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 166–170.
- Некрасов Б.В.** Основы общей химии. Т. 1. М.: Химия, 1973. 656 с.
- О вторичных изменениях осадочных пород.** Труды ГИН. Вып. 5. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 223 с.
- Осадочные бассейны: методика изучения, строение и эволюция.** М.: Научный мир, 2004.
- Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В.** Цеолиты щелочных массивов. М.: Ассоциация "Экост", 2004. 168 с.
- Перес А.Ф.** О закономерностях концентрации цеолитов в осадочных толщах верхнего мела Молдавской ССР // Литология и полез. ископаемые. 1981. № 4. С. 124–138.
- Перспективы применения цеолитовых пород месторождения Хонгуру.** Сб. науч. Тр. Якутск. Якутский научный центр СО РАН, 1993. 86 с.
- Перцев Н.Н., Русинов В.Л.** Гидротермальные изменения базальтов Бермудского поднятия (по материалам бурения скважин 417, 418 "Тломар Челленджер"). В кн.: Минеральные преобразования пород океанического субстрата. М.: Наука, 1981. С. 17–22.
- Петрова В.В.** Роль биогенного кремнезема в формировании аутигенных минералов осадочного слоя в центральной части Тихого океана. В кн.: Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1988. С. 140–161.
- Петрова В.В., Амарджаргал П.** Цеолиты Монголии. М.: Наука, 1996. 150 с.
- Петрова В.В., Нгуен Чонг Уэм, Ле Тхи Нгинь и др.** Особенности цеолитизации неогеновых туфов Вьетна-

- ма // Литология и полез. ископаемые. 1997. № 2. С. 163–174.
- Плюсника И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977.
- Плюсника И.И. Модификационные превращения и кристалличность кварца и халцедона // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1126–1129.
- Плюсника И.И. Об одном особом состоянии низкотемпературного кремнезема переходного ряда телл → кристобалит → кварц / Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 6. С. 1475–1478.
- Плюсника И.И., Коркин А.В., Горькова Н.В., Гречин В.И. Особенности эволюции кремнезема в силикатах из плиоцен-эоценовых отложений Командорских островов / Вестн. МГУ Сер. 4 Геология. 2001. № 4. С. 47–53.
- Плюсника И.И., Левитан М.А. Структура и растворимость биогенного кремнезема. В кн.: Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975.
- Плюсника И.И., Химичева Н.Я. Преобразование минералов кремнезема в гидротермальных условиях / Вестн. МГУ Сер. 4 Геология. 1986. № 1. С. 103–106.
- Пустовалов Л.В. Петрография осадочных пород. М.-Л.: Гостехиздат, 1940. Ч. 1 – 476 с. Ч. 2 – 420 с.
- Пустовалов Л.В. Вторичные изменения осадочных горных пород и их геологическое значение // О вторичных изменениях осадочных пород. Тр. ГИН. Изд-во АН СССР. М., 1956. С. 3–49.
- Раевский М.И., Журавлев Ю.Г. Цеолитовые породы Быхыза и Кушка-Кашанского междуречья. В кн.: Геология и нефтегазоносность Туркменистана. Ашхабад: Ылым, 1977. Вып. 3. С. 67–75.
- Рассказов А.А. Туфогенные глины соленосных отложений Шурген-Ула (МНР). В кн.: Физико-химические закономерности осадконакопления в соленосных бассейнах. М.: Наука, 1986. С. 193–200.
- Русанов В.Л. Геологические и физико-химические условия пропилитизации. М.: Наука, 1972.
- Рыбалко С.И. Цеолиты в антропогенных отложениях бассейна р. Удай // Докл. АН УССР Сер. Б. 1979. № 7. С. 519–521.
- Рыбалко С.И., Ткачук Л.Г. Водосодержащие каркасные алюмосиликаты в современных донных отложениях авандельты Кубани // Докл. АН УССР Сер. Б. 1979. № 3. С. 175–177.
- Рыбалко С.И., Ткачук Л.Г. Клиноптилолит из новоазовских отложений акватории Азовского моря // Докл. АН УССР Сер. Б. 1979. № 1. С. 9–12.
- Рычагов С.Н., Жаттыев Н.С., Коробов А.Д. и др. Структура гидротермальной системы. М.: Наука, 1993. 298 с.
- Салтыковский А.Я., Генишфт Ю.С. Геодинамика кайнозойского вулканизма на юго-востоке Монголии. М.: Наука, 1985. 135 с.
- Салтыковский А.Я., Оралмаа Д. Позднепалеозойский-мезозойский вулканизм Северной Монголии и Западного Забайкалья. М.: Наука, 1977. 202 с.
- Савельев В.Н. Микроструктуры и текстуры глубоководных осадков. М.: ГЕОС, 2001. 192 с.
- Сендеров Э.Э., Петрова В.Я. Современное состояние проблемы природных цеолитов // Итоги науки и техники. Серия неметаллические полезные ископаемые. Т. 8. М.: ВИНТИ, 1990. 142 с.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Условия образования натролита // Геохимия. 1966. № 12. С. 1393–1412.
- Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970. 283 с.
- Симанович И. М., Кудрявцев Д. И. Хлорофеит в эффузивных базальтах // Литология и полез. ископаемые. 1982. № 4. С. 43–54.
- Симанович И.М., Степанов С.С. Минеральные преобразования базальтов скв. 304 (рейс 22 “Тломар Челленджер”). В кн.: Минеральные преобразования пород океанической коры. М.: Наука, 1984. С. 41–48.
- Словцов И.Б. Минералого-геохимические критерии физико-химических условий в недрах геотермальных месторождений (на примере Мутновского геотермального месторождения, Камчатка). Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. М. 1994. 28 с.
- Словцов И.Б., Москалева Г.П. Слоистые силикаты как возможные индикаторы температур и давлений // Вулканология и сейсмология. 1989. № 5. С. 104–110.
- Снычкова А.Д., Зайцев Д.С. Цеолиты Николаевского района. В кн.: Литогенез, рудоносность и цеолиты вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций Дальнего Востока и Сибири и их применение в народном хозяйстве. Николаевск-на-Амуре, 1987. С. 14–15.
- Соколова Г.Я., Горбунова Э.Н. О кальциевом цеолите из осадков депрессии Бауар юго-восточной части Тихого океана. В кн.: Литогенез, рудоносность и цеолиты вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций Дальнего Востока и Сибири и их применение в народном хозяйстве. Николаевск-на-Амуре, 1987. С. 86–87.
- Соколова Т.Н., Дриц В.А., Соколова А.Л. и др. Структурно-минералогическая характеристика и условия формирования лейкофиллита из соленосных отложений купола Индер // Литология и полез. ископаемые. 1976. № 6. С. 80–95.
- Соловьев Н.С., Миранов Ю.Б., Шванов Ю.А. Новые находки цеолитов в Монголии // Литология и полез. ископаемые. 1990. № 5. С. 124–129.
- Справочник по литологии. Под ред. Н.Б. Васilenича и др. М.: Недра, 1983. 510 с.
- Страхов Н.М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования. Изв. АН СССР Сер. геол. 1953. № 5.
- Страхов Н.М. Распределение SiO_2 в осадках Атлантического и Тихого океанов // Химия океана. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 105–112.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т. I, II. М.: Изд-во АН СССР. 1960. 212 с.
- Супрычев В.А. Цеолиты вулканогенных и плутогенных рудных формаций // Изв. вузов. Геол. и разведка. 1978. № 9. С. 54–60.
- Супрычев В.А. Гипергенные и гидротермально-вадные цеолиты бокситов и кор выветривания, основных и щепочных пород. В кн.: Природные цеолиты. М.: Наука, 1980а. С. 171–175.
- Супрычев В.А. Метагенетические цеолиты стадий катагенеза и протометаморфизма осадочных и осадочно-вул-

- каногенных формаций // Изв. вузов. Геол. и разведка. 1980. № 1. С. 37–42.
- Супрычев В.А., Кирикилици С.И.** Генетическая типизация цеолитов стратифицированных формаций. М.: ВИЭМС, 1980. 50 с.
- Схиртладзе Н.Н., Гахария Т.В., Батиашвили Т.В. и др.** Геологические условия нахождения некоторых цеолитосодержащих пород Грузии. В кн.: Клиноптилолит. Тбилиси: Мецниереба, 1977. С. 34–41.
- Татиашвили М.Г., Батиашвили Т.В.** О некоторых особенностях генетической связи цеолитовой минерализации и вмещающих эценовых пород Месхети // Изв. геол. об-ва Грузии. 1982. № 9. № 1. С. 99–108.
- Тимофеев П.П., Набока С.И., Ерощев-Шак В.А. и др.** Особенности современного гидротермального литогенеза. Сообщение I. Литология и полез. ископ. 1979. № 6. С. 3–15.
- Тимофеев П.П., Набока С.И., Ерощев-Шак В.А. и др.** Особенности современного гидротермального литогенеза. Сообщение II. Литология и полез. ископ. 1980. № 4. С. 3–16.
- Тимофеев П.П., Щербаков А.В.** Проблемы гидрохимии литогенеза. Литология и полез. ископаемые. 1972. № 2.
- Токмакчиева М.Т.** Цеолитовая минерализация в медно-порфировых месторождениях Панатюрско-Энтропольского рудного района (Болгария) // Докл. Болг. АН. 1985. 38. № 3. С. 349–351.
- Трухин Ю.П.** Геохимия современных геотермальных процессов и перспективные геотехнологии. Автореф. дисс... доктора геол.-мин. наук. Благовещенск. 2002. 51 с.
- Трухин Ю.П., Петрова Я.В.** Некоторые закономерности современного гидротермального процесса. М.: Наука, 1976. 178 с.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж.** Метаморфические реакции и метаморфические фации. М.: Изд-во Ин. лит., 1962. 414 с.
- Федотова С.А.** Об извержениях в кальдере Академии Наук и Карымского вулкана на Камчатке в 1996 г. их изучении и механизме // Вулканология и сейсмология. 1997. № 5. С. 3–37.
- Ферсман А.Е.** Цеолиты России и их минералогия. М.: Изд-во АН СССР, 1952. С. 567–702.
- Фоминых В.Г., Свиридов В.Г.** Цеолиты в рудах Качканарского массива // Ежегодник, 1976. Уральск. науч. центр. ин-т геол. и геохим. АН СССР, Свердловск, 1977. С. 65–66.
- Франк-Каменецкий В.А., Томашенко А.Н., Мищенко К.С.** Аммониевая слюда – синтез и некоторые дифракционные свойства. В кн.: Кристаллохимия и структура минералов. Л.: Наука, 1974. С. 56–62.
- Фрих-Хар Д.И., Луцицкая А.И.** Позднемезозойские вулканы и связанные с ними гипабиссальные интрузивы Монголии. М.: Наука, 1978. 167 с.
- Фрих-Хар Д.И., Луцицкая А.И.** Мезозойский вулканизм. В кн.: Континентальный вулканизм Монголии. М.: Наука, 1983. С. 158–169.
- Фролова Ю.В., Голодковская Г.А., Ладыгин В.М., Рычагова С.Н.** О природе инженерно-геологических свойств гидротермально-метасоматических пород Курило-Камчатского региона // Вестн. МГУ. Серия 4 – геология. 1999. № 3. С. 36–42.
- Хворова И.В., Градусов Б.П., Ильинская М.Н.** Гиалокласты и некоторые особенности их минерального преобразования // Литология и полез. ископаемые, 1974. № 3.
- Хитаров Н.И., Хундадзе А.Г., Сендеров Э.Э., Шибалева Н.П.** Влияние вулканогенных пород на состав гидротермальных растворов // Геохимия. 1970. № 6. С. 678–692.
- Холодильник В.Н.** Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах. М.: Наука, 1983. 150 с.
- Худавердиева М.А.** Некоторые особенности состава цеолитов Талыша // Матер. науч. конф. молодых геологов Азербайджана. Баку, 29–30 мая 1984 г. Баку, 1985. С. 126–127.
- Царев В.П., Сорokin Т.И.** Влияние механических полей на преобразование ископаемого органического вещества. В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков. М.: Наука, 1985. С. 152–156.
- Цихоцкая Н.Н.** О цеолитах палеогена Украины. Деп. в ВИНТИ 17.07.86, № 5239-В. Киев, 1986. С. 1–18.
- Челищев Н.Ф.** Промышленно-генетические и минералогико-технологические типы месторождений цеолитов. Литогенез, рудность и цеолиты вулканогенных и вулканогенно-осадочных формаций Дальнего Востока и Сибири и их применение в народном хозяйстве. Никопольск-на-Амуре, 1987. С. 50–51.
- Челищев Н.Ф., Маликов А.Я.** Строение цеолитизированных туфов (по данным сканирующей электронной микроскопии) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1987. № 7. С. 88–94.
- Чертков В.М.** Исследование механизма расщепления Si–O–Si связи силикогеля в гидротермальных условиях. В кн.: Физико-химическая механика и липфильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1968. С. 165–169.
- Чухряв Ф.В.** Коллоиды в земной коре. М.: Изд-во АН СССР, 1955.
- Чухряв Ф.В., Горшкова А.И., Рудницкая Е.С., Сивцов А.В.** К характеристике бернесита // Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978. № 9. С. 67–76.
- Чухряв Ф.В., Горшкова А.И., Ермилова Л.П. и др.** Минеральные формы нахождения железа и марганца в осадках океана // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1981. № 4. С. 5–21.
- Шигорова Т.А., Котов Н.В., Котельникова Е.Н., Шмакин Б.М., Франк-Каменецкий В.А.** Синтез слюд ряда мусковит-аммониевый аналог мусковита, их рентгеновская дифрактометрия и ИК-спектроскопия // Геохимия. №5. С. 758–764.
- Шиповалов Ю.В., Сычев В.И., Бахтиярова Р.Р. и др.** О цеолитах Актогайского месторождения медно-порфировых руд (Северо-Восточное Прибалхашье). В кн.: Современные методы анализа минерального сырья. Алма-Ата, 1979. С. 117–121.
- Шишкина О.В.** Иловые воды. В кн.: Химия океана. Т. 2. М.: Наука, 1979. С. 252–290.

- Ишим О.А. Состав, строение и проблемы нефтегазоносности фундамента (Западная Сибирь, Средняя Азия, Зондский шельф). Автореф. дисс. доктора геол.-мин. наук. М.: 1998. 38 с.
- Итеранберг Л.Е., Черкинская К.Т., Эттингер И.Л., Элинсон М.М., Касаточкин В.И. Преобразование угольного вещества при диспергировании // ДАН СССР, 1968, Т. 180, № 1, С. 214–217.
- Шуваева В.Ф. Возраст цаганцабского горизонта Монголии в свете новых радиологических данных // Изв. АН СССР, Сер. геол., 1987, № 10, С. 68–77.
- Шуваева В.Ф. Палеогеография и история развития озерных систем Монголии. В кн.: Мезозойские озерные бассейны Монголии. Л.: Наука, 1982. С. 18–80.
- Шуменко С.И. Комплексное сравнительное минералогическое петрографическое изучение цеолитов в осадочных и вулканогенно-осадочных породах. М.: Наука, 1980. С. 59–64.
- Шуменко С.И., Деменко И.Д. К вопросу о цеолитизации пирокластического материала // Литология и полезные ископаемые, 1981, № 2, С. 153–155.
- Шуменко С.И., Шимкус К.М. Филлипситовая минерализация и ее связь с пирокластикой в осадках Средиземного моря // Океанология, 1979, Т. 19, № 3, С. 464–467.
- Шутова В.Д. Эпигенез океанических базальтов // Литология и полезные ископаемые, 1982, № 4, С. 32–42.
- Эпигенез и его минеральные индикаторы. М.: Наука, 1971. 167 с.
- Эрлих Э.Н., Трухин Ю.П. Пример картирования неоген-четвертичных вулканических толщ одного из районов Юго-Восточной Камчатки. В кн.: Методика картирования вулканических формаций. М.: Наука, 1969.
- Эттингер И.Л., Черкинская К.Т., Итеранберг Л.Е., Элинсон М.М., Касаточкин В.И. Механохимические реакции при диспергировании углей. В кн.: Механохимия и механохимия твердых тел. Фрунзе: Илим, 1974. С. 271–273.
- 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.
- Япаскерт О.В. Литогенез и полезные ископаемые мегасинклиналей. М.: Недра, 1992. 224 с.
- Япаскерт О.В. Стадиальный анализ литогенеза. М.: Изд-во МГУ, 1995. 142 с.
- Япаскерт О.В. Исследование осадочных горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1998. 170 с.
- Япаскерт О.В. Предметаморфические изменения осадочных пород в стратиферии. Процессы и факторы. М.: ГЕОС, 1999. 260 с.
- Япаскерт О.В. Литогенез и тектогенез // Известия секции наук о земле РАЕН. Вып. 8. 2002. С. 142–150.
- Япаскерт О.В., Парфенова О.В., Косоруков В.Л., Сухов А.В. Генезис и стадийные преобразования слюд и хлоритов в разных геодинамических условиях литогенеза. Изв. МГУ Сер. 4. Геология. № 5. 1999. С. 3–12.
- Alexeev V., Djiurava E. On the origin of zeolite rocks // C.R. Acad. Sci. 1975. № 28. P. 517–520.
- Aoki M. Hydrothermal alteration of chabazite // J. Japan. Assoc. Miner. Petr. Econ. Geol. 1978. V. 73. P. 155–166.
- Argenti P., Lucchetti G., Penca A.M. Zeolite-bearing assemblages at the contact Voltri group and Sestri, Volta aggio Zone (Liguria, Italy) // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1986. № 5. P. 229–239.
- Barnes P., Riles J., Hickey J. Zeolite occurrences in Triassic-Jurassic sedimentary rocks Baja California Sur, Mexico // Proc. 6-th Int. Zeolite conf. Reno 10-15 July, 1983. Guildford, 1984. P. 584–594.
- Baumann H. Ober die Auflosung von SiO_2 in Wasser // Beitr. Silikon Forsch. 1955. Bd. 37.
- Bellanca A., Neri R. Origin and features of zeolite, montmorillonite and opal-CT association in marls and calcareous ooze Miocene deposits of Sicily // Miner. et petrogr. acta 1979. V. 23. P. 77–86.
- Bennekam A.J., Gast S.I. Possible clay structures in frustules of living diatoms // Geochim. et cosmochim. acta. 1976. V. 40. № 10.
- Biles J.R. Zeolites in deep-sea sediments. Mineralogy and geology of natural zeolites // Miner. soc. Amer. 1977. V. 4. P. 130–163.
- Bonatti E. Palagonite, hyaloclastites and alteration of volcanic glass in the ocean // Bull. volcanol. 1965. № XXVIII. P. 258–269.
- Cheng Y. A cognitive basis and discussion on the nappe structure of Ailao Shan-Diancang Shan Geol. Yunan. 1987. № 6. P. 291–297.
- Christ C.T., Hostele P.B., Silbert R.M. Studies in the system $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (111) the activity-product constant of sepiolite // Amer. J. Sci. 1973. V. 273.
- Cioffica G., Anastasiu N., Lupulescu M. et al. Mineralogical investigations of zeolites related to mesozoic manmatites in the Vorta - Furcsoara region (Southern Apuseni Mountains) // Rev. roum. geol. genphys. et geogr. Ser. geol. 1985. V. 29. P. 19–31.
- Coombs D. The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand // Trans. Roy. Soc. N.Z. 1954.82. P. 65–109.
- Coombs D.S. Some recent work on the lower grades of metamorphism // Austr. J. Sci. 1962. 24. P. 203–215.
- Coombs D., Ellis A.J., Fyfe W.S. et al. The zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses // Geochim. et cosmochim. acta. 1959. V. 17. P. 53–107.
- Cormier W.E., Sand L.O. Synthesis and metastable transformations of Na-, Na-K and K-ferrierites // Amer. Miner. 1976. V. 61. P. 1259–1266.
- Cortesogno I., Lucchetti G., Penca A.M. Le attuali conoscenze sulle zeoliti in Li curia distribuzione significato genetico e minerali associati // Rend. Soc. Ital. Miner. e petrol. 1977. V. 33, № 1. P. 15–33.
- Cundari A., Gratiani G. Prodotti di alterazione della leucite nelle vulcanite vicane // Period. Miner. 1964. V. 33. P. 35–52.
- Dickinson W.W., Grapes R.H. Autigenic chabasite and implications for weathering in Sirius group diamicite/

- Table Mountain, Dry Valleys, Antarctica // *J. Sediment. Res.* 1997. V. 67. № 5. C. 815–820.
- Drits V.A., Lindgreen H., Salyn A.L.* Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by X-ray diffraction: Application to North Sea illite-smectite // *The American Mineralogist*. 1997. V. 82. P. 79–87.
- Eugster H.P., Munoz J.* Ammonium micas: possible sources of atmospheric ammonia and nitrogen // *Science*. 1966. V. 151. № 3711.
- Fanning K.A., Filson M.E.A.* Interstitial silica and pH in marine sediments: some effects of sampling procedures // *Science*. 1971. V. 173.
- Fornaseri M., Ponta A.* Elementi alcaline minori negli analcimi e loro comportamento nel processo di analcimizzazione della leucite // *Period. Miner.* 1960. V. 29. P. 85–102.
- Galli E., Gottardi G., Mazzi F.* The natural and synthetic phases with the leucite framework // *Miner. Petrogr. Acta*. 1978. V. 22. P. 185–193.
- Giovannoli R., Burki P.* Comparison of evidence of marine manganese nodules and non-marine manganese ore deposits // *Chimia*. 1975. V. 29. P. 114–117.
- Giuseppetti G., Veniale F.* Relazioni tra natura della morfologia e struttura degli opali // *Rend. Soc. Ital. miner. petrol.* 1969. V. 25. № 2.
- Gottardi G., Galli E.* Natural zeolites. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1985. 409 p.
- Greenslate J.* Manganese and biotic debris associations in some deep-sea sediments // *Science*. 1974. V. 186. P. 529–531.
- Gupta A.K., Fyfe W.S.* Leucite survival: the alteration to analcime // *Can. Miner.* 1975. V. 13. P. 361–363.
- Gural A.* Bati Anadolu zeolit oluzumlari // *Yerbilimleri*. 1977. V. 3. № 1–2. P. 85–94.
- Hay R.* Geologic occurrences of zeolites // *Natur. zeolites*. Oxford: Pergamon, 1978. P. 135–144.
- Hay R., Iijima A.* Petrology of palagonite tuffs of Koko craters Oahu, Hawaii // *Contrib. Mineral. and Petrol.* 1968. V. 17. P. 141–154.
- Hay R.* Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks // *Geol. Soc. Amer. Spec. pap.* 1966. N 85. P. 1–130.
- Heath G.R.* Cherts from the Eastern Pacific // *Init. Rep. DSDP*. 1973. V. 16.
- Heath O.K., Dymond J.* Genesis and transformation of metalliferous sediments from the East Pacific Rise, Bauer Deep and Central Basin, northwest Nazca plate // *Geol. Soc. Amer. Bull.* 1977. V. 88. N 5.
- Hein I.R., Darner W.R., Siever R.* Bulletin du programme international de correlation geologique // *Les depots siliceux – nature et ressource*. 1979. V. 15. № 2.
- Higashi S.* Tohelite, a new ammonium dioctahedral mica // *Mineralogical Journal*. 1982. V. 11. № 3. P. 138–146.
- Hirai H., Arai S.* Formation of analcime and phillipsite in hydrous basanites from southwestern Japan // *Neues Jahrb. Miner. Abh.* 1986. 153. № 2. P. 163–176.
- Honnorez J.* La Palagonitisation l'alteration sous-marine du verre volcanique basique de Palagonia (Sicile). Universite libre Bruxelles, School Marine and Atmosphere, Science University Miami USA. Basel und Stuttgart: Birkhauser Verlag. 1972. № 9. 124 p.
- Hurd A.C.* Interactions of biogenic opal sediment and seawater in the Central Equatorial Pacific // *Geochim. et cosmochim. acta*. 1973. V. 37.
- Hurlbut C.S.* Bikitaite a new mineral from Southern Rhodesia // *Amer. Miner.* 1957. V. 42. P. 792–797.
- Iidjima A.* Geological occurrences of zeolite in marine environments. *Natur. zeolites Occurrence Prop. Use*. // *Selec. Pap. Int. Conf. Occur. Prop. and Utiliz. Natur. zeolites*. Tucson Aziz, 1976. Oxford, 1978. P. 175–198.
- Iidjima A., Utada M.* Present-day zeolitic diagenesis of the Neogene geosynclinal Deposits in the Niigata oil Field, Japan // *Mol. sieve zeolites*. 1971. P. 342–349.
- Johnson, C.L., Webb L.E., Hendrix M.S., Badarch G.* Sedimentary and structural records of late Mesozoic high-strain extension and strain partitioning, East Gobi basin, southern Mongolia. In: *Palaeozoic and Mesozoic tectonic evolution of central Asia: From continental assembly to intracontinental deformation*. Boulder, Colorado, Geological Society of America Memoir. V. 194. 2001. P. 413–433.
- Jones J.B., Segnit E.R.* The nature of opal I Nomenclature and constituent phases // *J. Geol. Soc. Austral.* 1971. V. 18.
- Janson J.* Some observations on the occurrence of sideromelan and palagonite // *Bull. Geol. Inst. and Univers. Upsala*. 1961. V. XL. P. 81–86.
- Juan V.C., Lo H.J.* Stability field of stilbite // *Proc. Geol. Soc. China (Formosa)*. 1973. V. 16. P. 37–49.
- Juster T.C., Brown P.E., Bailey S.W.* NH₄-bearing illite in very low grade metamorphic rocks associated with coal, northeastern Pennsylvania // *The American Mineralogist*. 1987. V. 72. № 5–6. P. 555–565.
- Kanaziski M.M., Yanev Y.Y.* Physicochemical analysis of mineral parageneses of Zeolitized perlites in the Borovicka area // *Докл. Болг. АН*. 1983. V. 36. № 12. P. 1571–1574.
- Kastner M.* Zeolites, Marine minerals // *Miner. Soc. Amer.* 1979. № 6. P. 111–120.
- Kastner M., Keene J.B., Gieskes J.M.* Diagenesis of siliceous oozes I. Chemical controls on the rate of opal A to opal CT transformation – an experimental study // *Geochim. et cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. № 8.
- Knox R.W.* Igneous grains associated with zeolites in the Thanet Beds of Pegwell Bay, northeast Kent // *Proc. Geol. Assoc.* 1979. V. 90. P. 55–59.
- Kassavskaya A.G.* Genetic association of sedimentary zeolites in Soviet Union // *Mol. sieve zeolites. Advances in chemistry ser.* 1973. V. 121. P. 200–208.
- Kristmannsdottir H.* Wollastonite from hydrothermally altered basaltic rocks in Iceland // *Mineralogical Magazine*. 1981. V. 44. P. 95–99.
- Kristmannsdottir H., Tomasson J.* Zeolite zones in geothermal areas Iceland. *Natural Zeolites Occurrence, Properties, Use*. Eds. Sand L.B., Mumpton F.A. Oxford: Pergamon, 1978. P. 277–284.
- Kumason V., Murdmaa I., Rosanova T. et al.* Mineralogy of hydrothermally altered sediments and igneous rocks at sites 856–858, middle valley, Juan de Fuca ridge, leg 139. *Proceedings of the Ocean Drilling Program. Scientific Results*. Vol. 139. 1994.

- Kurnosov V.A., Shevchenko A.Ya. Clay and associated minerals in sediments from the Nauru basin Deep Sea Drilling Project Leg 61 // Initial reports of the DSDP. Wash. (D.C.). US Gov. print off. 1981. V. 61. P. 587-600.
- Le Thi Nghinh, Nguyen Xuan Huyen, Nguyen Trong Yem et al., Tram tich kainozoi doi song Hong // Dia chat tai nguyen. Hanoi, 1991. P. 105-114.
- Le Viet Trieu. Ve cac he thong dut gay q vung trung Ha Noi. Dia chat tai Nguen. Ha Noi, 1996. P. 63-68.
- Lenzi G., Passagli E. Fenomeni di zeolitizzazione nelle formazioni vulcaniche della regione sahatina // Bull. Soc. Geol. Ital. 1974. V. 93. P. 623-645.
- Lewin J.C. The dissolution of silica from diatom walls // Geochim. et cosmochim. Acta. 1961. V. 21.
- Liauvens P.B., Hurlbut C.S., Nelen J. Eucryptite and hikiteite from king's Mountain North Carolina // Amer. Miner. 1968. V. 53. P. 1202-1207.
- Liau 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. 1971. V. 12. P. 379-411.
- Liau J.G. Stilbite-laumontite equilibrium // Contribs Miner. and Petrol. 1971. V. 31. P. 171-177.
- Lonail D. Origin et signification des zeolites dans les depots cenomanias de la bordure sud-est du massif Armorica // Clay Miner. 1979. 14, № 1. P. 67-85.
- Low temperature metamorphism. Ed. Fray. Blackie-New York, 1987. 351 p.
- Lyle M., Dyman J., Heath G.R. Copper-nickel enriched ferromanganese nodules and associated crust from the Bauer basin, northwest Nazca plate // Earth and Planet. Sci. Lett. 1977. V. 35.
- Marchig V., Gundlach H. Diagenetic changes in the radiolarian oozes of the Central Pacific and their influence on the growth of manganese nodules. Proc. Coll. Int. du CNRS № 289. La Genese des nodules de Manganese. 1979. P. 55-66.
- Marchig V., Gundlach H. Separation of iron from manganese and growth of manganese nodules as a consequence of diagenetic ageing of radiolarians. Marine geology 1981. V. 40. № 3/4. P. M35-M43.
- Marchig V., Gundlach H., Schnier C. Verhalten von Radiolarienschalen aus dem Zentralpazifik bei der Diagenese. - Geol. Rundschau, 1979, B. 68, № 3. P. 1037-1054.
- Matthews D. H. Altered basalts from Swallow Bank an abyssal hill in the northeast Atlantic and from a nearby seamount / Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1971. V. 268.
- Melson W.G. Basaltic glasses from the Deep Sea Drilling Project, chemical characteristics compositions of alteration products and fission track "Ages" / Trans. Amer. Geophys. Union, 1973. V. 54. № 11.
- Melson W. G., Byerli G. R., Nelen J. A., O'Hearn T., Wright T. J., Waller T. A catalog of the major elements chemistry of abyssal volcanic glasses // Mineral Sciences Investigations 1974-1975. Smithsonian contributions to the earth sciences, 1977. № 19. P. 31-60.
- Micas. Reviews in Mineralogy. 1984. V. 13. 584 p.
- Minato H., Utada M. Clinoptilolite from Japan // Mol. sieve zeolites. 1971. V. 1. P. 311-316.
- Miyashiro A., Seki Y. Enlargement of the composition field of epidote and piemontite with rising temperature // Amer. J. Sci. 1958. V. 256. № 6.
- Mumpton F.A. Worldwide deposits and utilisation of natural zeolites // Ind. Miner. 1973. V. 73. P. 30-45.
- Nahon D., Clauer N., Dhose M. Zeolitic hydrothermal metamorphism in laterites of western Senegal // Chem. Geol. 1981. V. 34. № 3-4. P. 319-330.
- Noh J.H., Kim S.J. Zeolites from Tertiary Tuffaceous Rocks in Yeongil Area, Korea // New. Dev. Zeolite Sci. and Technol. Proc. 7-th Int. Zeolite Conf. Tokyo. Aug. 17-22, 1986. Tokyo; Amsterdam, 1986. P. 59-66.
- Peacock M. R., Fuller R. E. Chlorophaeite, sideromelane and palagonite from the Columbia River Plateau // Amer. Mineral. 1928. V. 13. P. 360-383.
- Peterson M. N., Griffin I. J. Volcanism and clay minerals in the southeast Pacific // J. Marine Res. 1964. V. 22.
- Petzing J., Chester R. Autigenic marine zeolites and their relationship to global volcanism // Mar. Geol. 1979. V. 29. № 1-4. P. 253-271.
- Phung Van Phach, Dui Cong Que. Late cenozoic tectonic activities in north Viet Nam // Journal of geology. Series B. 1999. № 13-14. P. 33-41.
- Qinfu L., Pengfei Z. The composition and mineralization mechanism of kaolinite rocks in Late-Palaeozoic coal measures, North China. Beijing: Marine Press, 1997. P. 108-115.
- Rogues M. Edifices mimetiques et symetrie triclinique de l'analcime des iles de Los (Guinee francaise) // C.r. Acad. Sci. 1947. V. 225. P. 946.
- Rouse R.C., Peacor D.R. Crystal structure of the zeolite mineral goosecreekite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Amer. Miner. 1986. V. 71. № 11-12. P. 1494-1501.
- Rouse R.C., Peacor D.R., Dunn F.J. et al. Pahapapaite a hercynite-related zeolite related to synthetic zeolite-rho from Tip-Top pegmatite of South Dakota // Neues Jahrb. Miner. Monatsh. 1987. V. 10. P. 433-440.
- Roux J., Hamilton D.L. Primary igneous analcite - an experimental study // J. Petrol. 1976. V. 17. P. 244-257.
- Samajova E. Zeolites in acid volcanoclastics of the kremnicka pohorie // 8-th Conf. Clay Miner. and Petrol., Teplice, Oct. 9-11, 1979 Geol. Praha, 1981. P. 267-275.
- Samajova E., Simova M. Hydrothermale zeolithisierung lavaklastischer Andesitbrekzien in Neovulkaniten der mittleren Slowakei // Acta geol. et geogr. Univ. comen. Geol. 1985. № 35. P. 51-61.
- Sand C.D., Drever J.G. Authigenic laumontite in deep-sea sediments. Natural zeolites. Oxford: Pergamon, 1978. P. 269-273.
- Satoshi M., Akira K., Takiko T. et al. Pectolite, analcite, natrolite and thomsonite in altered gabbro from Yanai, Shirishizo, Aichi Prefecture, Japan // Mem. Nat. Sci. Mus. 1979. № 12. P. 15-22.
- Sendernu E.E. Physical-chemical aspects of zeolite, formation in nature. In: Occurrence, properties and utilization of natural zeolites. Budapest: Akad. Kiado. 1988. P. 111-147.
- Sheppard R.A. Zeolites in sedimentary rocks // Geol. Surv. Profess. Pap. 1973. № 820. P. 279-310.

- Steiner A.** Hydrothermal alteration at Wairakei, New Zealand // Rep. from Econ. Geology. 1953.
- Sterne E.J., Reynolds R.C., Zantop H.** Natural ammonium illites from black shales hosting a stratiform base metal deposit, Delong Mountains, Northern Alaska // Clay and Clay Minerals. 1982. V. 30. № 3. P. 161–166.
- Surdam R., Sheppard R.** Zeolites in Saline, alkaline-lake deposits. In: Natural zeolites, occurrence, properties, use. Oxford; N.-Y., 1978. P. 145–174.
- Tapponnier P., Leloup Ph.H., Lacassin R.** The tertiary tectonics South China and Indochina. The conference on cenozoic evolution of the Indochina Peninsula, Hanoi-Doson. 1995.
- Thompson G. A.** Geochemical study of the low-temperature interaction of sea-water in oceanic igneous rocks // Trans. Amer. Geophys. Union. 1973. V. 54, № 11.
- Tran Nghi, Chu Van Ngai, Dinh Xuan Thanh, Nguyen Dinh Nguyen.** Cenozoic sedimentary evolution of Red river basin in relation with tectonic activities Journal of sciences of the earth 4(T. 22). 2000. P. 290–305.
- Tran Ngoc Nam.** Doi dut song Hong – diem nang cua nhung tranh luan khoa hoc // Tap chi Cac Khoa hoc ve trai dat 1999. № 6. P. 81–89.
- Tran Van Tri.** Geology of Vietnam, North part. Nxb KHvKT. Hanoi. 1977. 354 p.
- Utada M.** Zonal distribution of authigenic zeolites in the Tertiary pyroclastic rocks in Mogami district Yamagata Prefecture // Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo. 1965. V. 15. P. 173–216.
- Utada M.** Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the Neogene pyroclastic rocks in Japan // Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo. 1970. V. 20. P. 191–262.
- Utada M.** The types of alteration in the Neogene Sediment relating to the intrusion of Volcano-plutonic complexes in Japan // Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo. 1973. V. 23. P. 167–216.
- Utada M.** Hydrothermal alterations related to igneous activity in Cretaceous and Neogene formations of Japan // Mining. Geol. Spec. Issue. 1980. 8. P. 67–83.
- Utada M., Vine J.D.** Zonal distribution of zeolites and authigenic plagioclase Spanish: Peaks region Sounthern Colorado // Proc. 6-th zeolite Conf. Reno 10–15 July 1983. Guildford, 1984. P. 604–615.
- Walker G.P.L.** Zeolite zones and dyke distribution in relation to structure of the basalts in eastern Iceland // J. Geol. 1960. N 68. P. 515–525.
- Waltershausen W. S.** Uber die vulkanischen Gesteine in Sizilien und Island und ihre-submarine Umbildung. Gottingen, 1853. S. XVI. 532 p.
- White F.** Weathering characteristic of natural glass and influences on associated water chemistry // J. Non-Cryst Solid. 1984. V. 67. P. 225–244.
- Wollast R., Mackenzie F.T., Bricker O.P.** Experimental precipitation and genesis of sepiolite at earth surface conditions // Amer. Miner. 1968. V. 53.
- Zen E.** Low grade regional metamorphism: mineral equilibrium relations // Ann. Rev. Earth and Planet. Sci. 1974. 2. P. 179–212.