

УДК 553:549.67

Геология

Г. С. АВАКЯН

О МОРДЕНИТАХ САРИГЮХСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН АРМЯНСКОЙ ССР

В статье изложены факты формирования высококремнистых и натровых морденитов в относительно более высоких температурах, чем низкокремнистые, которые относятся здесь к кальцевому типу. Все это входит в противоречие с общепризнанной теорией и практикой синтеза цеолитов в лабораторных условиях.

По парагенезису цеолитов и некоторых кремнистых минералов—халцедона, опала и зернистого кварца,— температура образования которых ранее термометрически была определена А. Х. Хакимовым, определяется температура кристаллизации гейландита и морденитов.

На Саригюхском месторождении бентонитов, наряду с натровым морденитом [1], устанавливаются натрий-кальциевый, кальций-натровый и натрий-кальций-бариевый формы. Мордениты здесь широко развиты в гидротермально измененных андезито-базальтовых порфиритах послемелового возраста, которые местами превращены в бентониты. С морденитом постоянно ассоциированы халцедон, опал, кварц, гейландит, монтмориллонит и селадонит. Минералогической характеристике этих гидротермально-метасоматических образований посвящен ряд работ ([2—5] и др.).

Мордениты, главным образом, встречаются в миндалинах. В одних случаях морденит окаймляется гейландитом, халцедоном и монтмориллонитом, в других—гейландитом и опалом, гейландитом и селадонитом. Центральную часть камеры занимает пушистый агрегат кристаллов морденита и кристаллов кварца (менее 0,1 мм в диаметре).

Ниже дается описание нескольких типоморфных миндалин.

В миндалинах гнездообразной формы из монтмориллонитизированного андезито-базальта представлены визуально хорошо отличимые друг от друга три слоя морденита (рис. 1). Первый слой («3») представляет собой плотный, очень крепкий морденит желтовато-белесоватого цвета с оранжевым оттенком, второй— («4») — ватообразный, снежно-белый, а третий— («5») — пушистый, сыпучий, снежно-белый.

Миндалины второго типа заполнены в основном только одной разновидностью морденита—обычно ватообразной формы, снежно-белого цвета. Периферическая часть этих миндалин иногда представлена гейландитом и халцедоном, которые как бы отделяют морденитовые выделения от бентонитовой массы. Гейландит представлен мелкочешуйчатым агрегатом от ярко-коричневого до кирпично-красных цветов. Тонкий его слой крепко прилипает к неровной поверхности халцедона. При отсутствии халцедона, гейландит образует пластинчатые сростки кристаллов, окаймляющие морденит и в свою очередь окаймляющиеся селадонитом или опалом. В этой ассоциации гейландит имеет светло-

коричневую окраску и диагностируется с рефлексами $d=8,9; 3,98;$ и $2,984 \text{ \AA}$ —высокой интенсивности и $d=4,66; 3,90; 2,803; 2,738; 2,538 \text{ \AA}$ —низкой интенсивности (рис. 2); $N_g-N_p=0,005$.

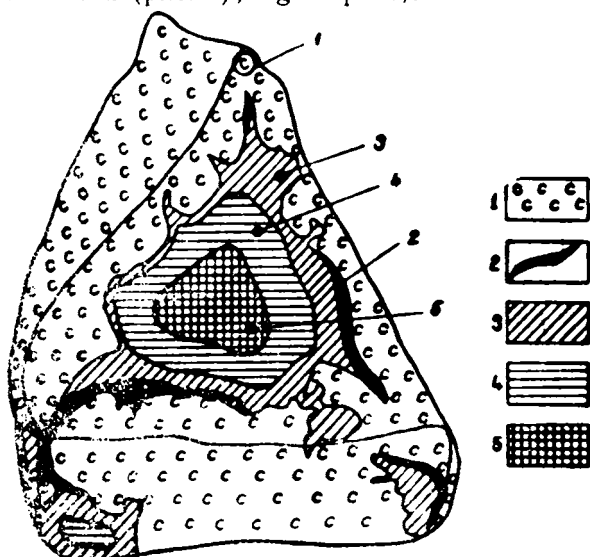


Рис. 1. Зарисовка образца 1 с чередующимися слоями цеолитов:

(1)—селадонитизированные андезито-базальтовые порфириды; (2)—гейландит; (3)—морденит крепкий; (4)—морденит ватообразный; (5)—морденит пушистый.

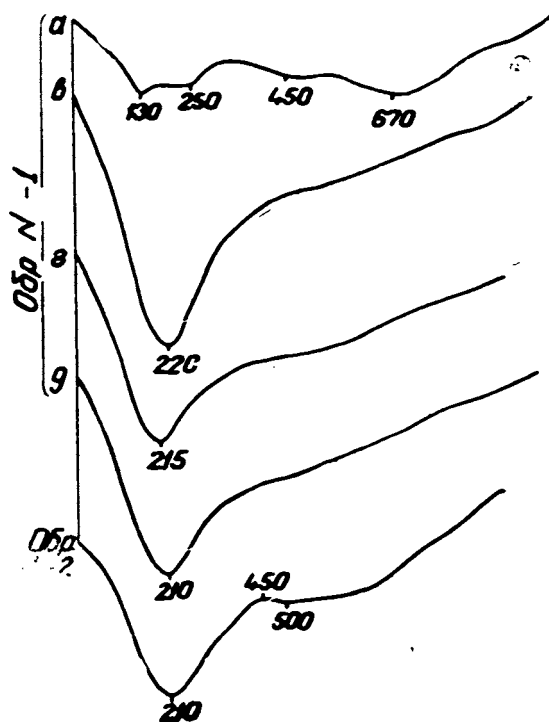


Рис. 2. Термограммы селадонита цеолитов: а—селадонит; в—морденит крепкий; г—морденит ватообразный; д—морденит пушистый; N-2—морденит ватообразный образца 2.

Чередование цеолитовых слоев (обр. 1, рис. 1) однозначно указывает на очередность их выделения в связи с падением температуры гидротерм, определяемым по парагенезису цеолитов и кремнистых минералов. Температура выделения последних по методу минералогического термометрирования была определена А. Х. Хакимовым в 1966 году (Автореф. канд. дисс.). Первым из цеолитов в более высокотемпературной стадии выделялся гейландит (слой «2»), вслед за гейландитом—первый слой («3») морденита, потом—второй («4») и третий («5»).

Химическими анализами, проведенными в Центральной лаборатории Управления геологии Армянской ССР (аналитик Н. Атонян), устанавливается незначительное, но постепенное уменьшение содержания окиси натрия и коэффициента кремнистости ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) и постепенное увеличение содержания окиси кальция от морденита внешнего слоя («3») к мордениту внутреннего слоя («5»).

Из кристаллохимических формул морденитов различных слоев, рассчитанных на 12 атомов кислорода, видно, что морденит первого слоя («3») относится к Na—Ca типу, где количество атомов натрия преобладает над количеством атомов кальция в 1,36 раза; к Na—Ca типу относится также морденит второго слоя («4»), однако с уменьшенным количеством атомов натрия и увеличенным—атомов кальция (по сравнению с морденитом первого слоя). Морденит третьего слоя относится уже к Ca—Na типу, количество атомов кальция которого преобладает над количеством атомов натрия в 1,15 раза.

Морденит образца N2—представлен Na—Ca—Ba типом.

Из кристаллохимических формул морденитов Саригюхского месторождения видно, что в тетраэдрических решетках кристаллов проявляется некоторый дефицит атомов алюминия, места которых заняты кремнием и трехвалентным железом. Избыток кремния в решетках морденитов проявляется в образцах слоев «3» и «4»; дефицит кремния проявляется в образце 2. К идеальной кристаллохимической формуле морденитов приближается формула морденита слоя «5».

Отсюда и из рис. 1 явствует, что избыток кремния проявляется в тех морденитах, которые кристаллизовались первыми (раньше других) из пересыщенных кремнием (и, возможно, недосыщенных алюминием) растворов. Впоследствии при «выравнивании» содержания элементов в растворе кристаллизовался уже «идеальный» морденит.

Мордениты Саригюхского месторождения диагностируются оптическими, термическими и рентгенографическими исследованиями.

По данным [4] и др., морденит Саригюхского месторождения под микроскопом представляется сложнопереплетенными, игольчатыми, волосовидными и удлинненно-призматическими агрегатами. Погасание их прямое, удлинение—отрицательное. Показатели преломления: $\text{Ng}' = 1,476$, $\text{Nr}' = 1,471$; двупреломление—0,005.

На дифференциально-термических кривых (аналитик С. Степанян, Центральная лаборатория УГ Арм. ССР) для морденитов всех типов проявляется характерная эндотермическая реакция дегидратации при температуре от 20 до 330°C (четко выраженный эндотермический пик фиксируется на интервале 210—220°C) (рис. 2).

Рентгенографические исследования морденитов Саригюхского месторождения и сопутствующих им минералов (аналитик А. А. Налбандян, Центральная лаборатория УГ Арм. ССР) проводились на дифрактометре «Дрон 2» при медном излучении, никелевом фильтре, скорости сканирования 2°/мин, напряжении на трубке 25 кВ, силе тока 15mA.

Мордениты Саригюхского месторождения на рентгендифрактограм-

Таблица
Химический состав саргюхских морденитов различных типов (разных генераций)

№№ обр.	Название породы	С о д е р ж а н и е в в е с о в ы х п р о ц е н т а х															
		SiO ₂	SiO ₂ своб.	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	BaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ППП	сум-ма	H ₂ O ⁻
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Обр. 1, слой 3	морденит крепкий	70,66	не обн.	не обн.	10,01	1,17	не обн.	3,81	0,09	не обн.	не обн.	0,02	2,87	0,46	10,60	99,69	2,80
обр. 1, слой 4	морденит ватобразный	70,30	не обн.	не обн.	10,01	1,71	не обн.	3,94	0,09	не обн.	не обн.	0,05	2,82	0,36	10,50	99,78	2,35
обр. 1, слой 5	морденит пушистый	70,28	1,24	не обн.	11,09	0,24	0,10	4,79	0,36	не обн.	не обн.	не обн.	2,31	0,30	10,48	99,95	3,08
обр. 2	морденит ватобразный	70,56	3,68	не обн.	8,52	1,53	0,33	3,81	0,23	не обн.	3,94	0,05	2,24	0,30	8,18	99,58	3,22

Химический состав саргюхских морденитов в пересчете на свободный SiO₂ и на H₂O⁻

№№ обр.	Название породы	С о д е р ж а н и е в в е с о в ы х п р о ц е н т а х																
		SiO ₂	SiO ₂ своб.	TiO ₂	Al ₂ O ₃	$\frac{\text{O}}{\text{Si}}$	CaO	FeO	$\frac{\text{O}}{\text{Fe}}$	MnO	BaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	ППП	H ₂ O ⁻	сум-ма	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Обр. 1, слой 3	морденит крепкий	68,75	не обн.	не обн.	9,74	1,14	не обн.	3,70	0,09	не обн.	не обн.	0,02	2,79	0,45	10,21	2,80	99,69	12,0
обр. 1, слой 4	морденит ватобразный	68,64	не обн.	не обн.	9,77	1,67	не обн.	3,85	0,09	не обн.	не обн.	0,05	2,75	0,36	10,25	2,35	99,78	11,9
обр. 1, слой 5	морденит пушистый	66,90	—	не обн.	11,19	0,25	0,10	4,84	0,36	не обн.	не обн.	не обн.	2,33	0,31	10,59	3,08	99,95	10,2
обр. 2	морденит ватобразный	64,71	—	не обн.	9,26	1,66	0,34	4,14	0,24	не обн.	4,28	0,05	2,43	0,32	8,93	3,22	99,58	11,8

Кристаллохимические формулы, рассчитанные на 12 атомов кислорода

Обр. 1, слой 3—(Na_{0,4}K_{0,04})_{0,44}(Ca_{0,29}Mg_{0,11})_{0,30}[Fe_{0,87}Al_{0,85}Si_{5,08}O₁₂]_{3,2}H₂O

Обр. 1, слой 4—(Na_{0,39}K_{0,03})_{0,42}(Ca_{0,3}Mg_{0,01})_{0,31}[Fe_{0,83}⁺Al_{0,87}Si_{5,04}O₁₂]_{3,03}H₂O

Обр. 1, слой 5—(Na_{0,33}K_{0,03})_{0,36}(Ca_{0,31}Mg_{0,04})_{0,42}[Fe_{0,81}⁺Al_{0,99}Si_{5,02}O₁₂]_{3,6}H₂O

Обр. 2 (Na_{0,36}K_{0,03})_{0,39}(Ca_{0,31}Mg_{0,03}Ba_{0,13})_{0,50}[Fe_{0,81}⁺Al_{0,84}Si_{4,93}O₁₂]_{3,11}H₂O

мах диагностируются интенсивными рефлексамми $d=3,20-3,22; 3,47; 3,40; 4,00; 3,96; 4,54; 9,02-9,10 \text{ \AA}$ (рис. 3).

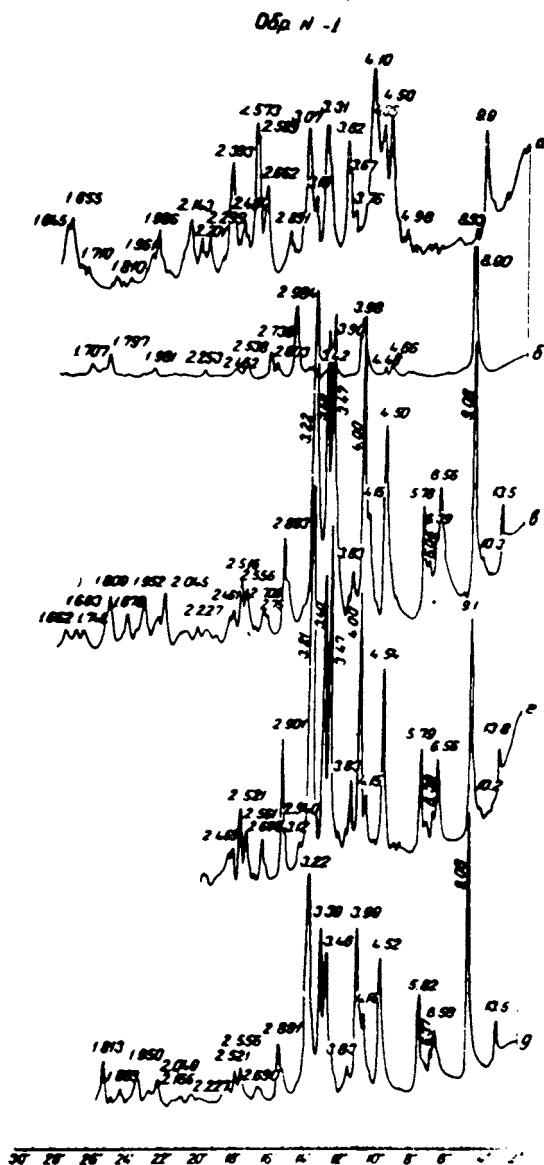


Рис. 3. Дифрактограмма селадонита и цеолитов образца 1:
 а—селадонит; б—гейландит; в—морденит крепкий; г—морденит ватообразный; д—морденит пушистый.

Принадлежность морденитов различных слоев к разным (указанным выше) типам подтверждается также рентгенографическими анализами. Так, для морденитов первого слоя («3») характерный интенсивный пик ($J=10$) фиксируется при $d=3,22 \text{ \AA}$, интенсивные отражения второго порядка (по мере убывания их интенсивности)—при $d=3,47; 4,00; 3,40$ и $9,08 \text{ \AA}$. Дифрактограмма морденита этого слоя почти идентична с дифрактограммой искусственного натрий-морденита, синтезированного Э. Э. Сендеровым [6].

Для морденита второго слоя («4») характерный интенсивный рефлекс ($J=10$) фиксируется опять-таки при $d=3,21 \text{ \AA}$, а интенсивные отражения второго порядка—при $d=3,47$; $3,40$; $4,00$; $9,10$ и $4,54 \text{ \AA}$.

Рентгенограмма морденита третьего слоя («5») проявляет характерные для морденитов кальциевого типа рефлексы с первым интенсивным отражением ($J=10$) при $d=9,08 \text{ \AA}$ (рис. 3).

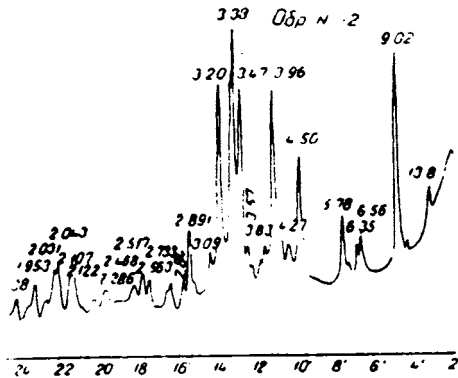


Рис. 4. Дифрактограмма морденита образца 2.

Рентгенограмма морденита образца 2 (рис. 4) в основном выявляет сходство с рентгенограммами морденитов первого и второго слоев образца 1. Здесь интенсивный рефлекс первого порядка ($J=10$) проявляется при $d=3,38 \text{ \AA}$, а интенсивные рефлексы второго порядка—при $d=9,02$; $3,20$; $3,47$; $3,96 \text{ \AA}$. Дифрактограмма этого образца в общей сложности отличается от дифрактограмм как кальциевых, так и натровых морденитов, однако этот морденит более близок к натровым типам, чем кальциевым.

Характер выполнения камер цеолитами показывает, что цеолитообразование на Саригюхском месторождении бентонитовых глин происходило при постоянном, возможно очень медленном подтоке минералообразующих растворов. Исходя из этого соображения и из чередования различных минералов и отдельных слоев одного и того же минерала (в данном случае морденита), на Саригюхском месторождении в связи с понижением температуры растворов устанавливается следующая последовательность минералообразования: халцедон с одновременным образованием гидротермально-метасоматического монтмориллонита, опал и гейландит с одновременным образованием гидротермально-метасоматического селадонита (а в редких случаях и монтмориллонита); натрий-кальциевый плотный морденит; натрий-кальциевый ватообразный морденит; кальций-натровый пушистый морденит+кварц (рис. 5).

Гейландит кристаллизовался после халцедона, а после гейландита из растворов выпадает ватообразный морденит натрий-кальций-бариевого типа, который соответствует мордениту второго слоя («4») образца 1.

Цеолиты Саригюхского месторождения в основном локализованы среди интенсивно измененных разновидностей андезито-базальтовых витрофировых порфиритов (в том числе и среди бентонитовых глин), и не обнаруживаются в свежих и слабо измененных разновидностях, а это означает, что сильно измененные порфириты не только являются

вмещающими породами для цеолитов, но и основными поставщиками минералообразующих компонентов—кремния, алюминия, щелочей, щелочных земель и др. элементов.

Автором [2, 3] ранее было показано, что в процессе бентонитизации андезито-базальтовых порфиритов из каждого кубического метра сильно измененных (селадонитизированных) их разновидностей было вынесено: 80 кг кремнезема, 20 кг глинозема, 7 кг закиси железа, 13 кг окиси кальция, 14 кг окиси магния и 5 кг окиси натрия. Одновременно

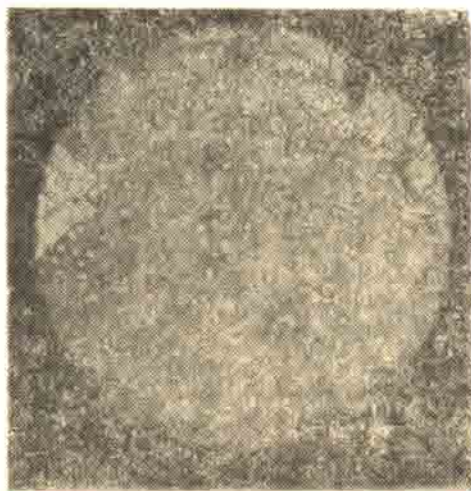


Рис. 5. Зернистый кварц (мелкие точки) в мордените (серый фон). Микрофотография шлифа образца 1, ув. 90х.

в породу было привнесено: 10 кг окиси железа и 10 кг окиси калия. Привнос окиси железа частично (7 кг/м^3) происходит за счет окисления закиси, а окись калия целиком привносится растворами и совместно с железом способствует формированию селадонита.

Таким образом, в процессе селадонитизации андезито-базальтовых порфиритов содержания (в весовых процентах) основных минералообразующих компонентов, перешедших в раствор из породы, составляют: SiO_2 —60%; Al_2O_3 —14,9%; CaO —9,6%; MgO —10,4%; MnO —0,7%; Na_2O —3,7%; TiO_2 —0,8%.

Как было сказано выше, растворами были привнесены некоторые количества окиси железа и калия, одна часть которых быстро усваивалась породами в процессе формирования селадонита, а другая—оставалась в растворе и совместно с остальными компонентами способствовала формированию цеолитов. Вряд ли можно будет согласиться с тем (см. [5], стр. 128), что растворы первоначально были «стерильными».

Первым из морденитов кристаллизовался натрий-кальциевый плотный морденит желтовато-белесоватого цвета, который визуально четко отличается от морденитов последующих (относительно более низкотемпературных) генераций как по цвету, так и по размерам кристаллов и твердости скоплений. В морденитах последующих генераций отмечаются постепенное уменьшение количества натрия в кристаллической структуре их, и—наоборот, увеличение количества атомов кальция. Это противоречит представлениям о более высокотемпературном образовании кальций-морденитов по сравнению с натрий-морденитами [7].

Отмечается также закономерное уменьшение коэффициента крем-

нистости ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) от более высокотемпературного морденита (слой «3») к более низкотемпературным (слои «4» и «5»). Здесь сыграла роль насыщенность растворов кремнеземом и pH минералообразующих растворов, который пропорционально изменяется по мере остывания растворов.

Халцедон Саригюхского месторождения повсеместно окаймляет гейландит, а последний—мордениты. По данным А. Х. Хакимова, халцедон образовался в интервале температур 300—250°C, а зернистый кварц, замыкающий цеолитообразование (встречается исключительно в последнем слое морденитов),—255—180°C. Отсюда можно предположить, что температура цеолитообразования падает от наружных слоев к внутренним—от гейландита к пушистым морденитам. Вокруг халцедона породы повсеместно монтмориллонитизированы, а в редких случаях—селадонитизированы, а при отсутствии халцедона гейландит окаймляется исключительно селадонитизированными породами (рис. 1).

Этот случай позволяет нам провести параллель между температурой образования халцедона и температурой метасоматического замещения пород селадонитом, т. е. температуру образования селадонита принять в пределах 300—250°C.

Температуру выделения морденитов, по-видимому, можно будет с некоторой условностью определить в пределах 230—180°C. Нижний температурный предел (180°C) обоснован тем, что в слое «5» пушистого морденита под микроскопом (при большом увеличении) было установлено наличие сингенетичного с морденитом зернистого кварца (возможно люссатита) (рис. 5), температура образования которого А. Х. Хакимовым определена: 255—180°C.

*Производственный геологоразведочный
трест Управления цветной металлургии Арм. ССР*

Поступила 12.01.1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Наседкин В. В., Наседкина В. Х. Сравнительная характеристика образцов природного и синтетического морденита.—В кн. Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. М.: Наука, 1967.
2. Авакян Г. С. Об условиях образования Саригюхского месторождения бентонитовых глин.—Изв. АН Арм. ССР, Наука о Земле, 1968, № 5.
3. Авакян Г. С. Бентониты в верхнемеловых отложениях Северной Армении. Изд-во Айастан. Ереван: 1977.
4. Мкацакян А. Х., Хуршудян Э. Г., Ревазова Н. В. Цеолиты из верхнемеловых вулканических образований сев.-восточной части Арм. ССР. Вопросы магматизма, рудообразования и минералогии Арм. ССР. Вып. 4, Изд-во ЕГУ. Ереван: 1970.
5. Петросов И. Х., Цамерян П. П. Вещественный состав и условия образования бентонитовых глин Саригюхского и Ноемберянского месторождений Арм. ССР. Изд-во АН Арм. ССР. Ереван: 1971.
6. Сендеров Э. Э. Изучение кристаллизации морденита в гидротермальных условиях.—Геохимия, 1963, № 9.
7. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Наука, 1970.

Հ. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ

ՍԱՐԻԳՅՈՒՂԻ ԲԵՆՏՈՆԻՏԱՅԻՆ ԿԱՎԵՐԻ ՀԱՆՔԱՎԱՅՐԻ
ՄՈՐԳԵՆԻՏՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սարիգյուղի բենտոնիտային կավերի հանքավայրում բենտոնիտային կավերի հետ համատեղ բավականին լայն տարածում ունեն ցեոլիտների խմբին պատկանող մորդենիտ և գեյլանդիտ միներալները, որոնք ներկայացված են ոչ մեծ չափերի հասնող բների և երակիկների ձևով:

Հողվածում փաստացի նյութի հիման վրա հաստատվում է, որ Սարիգյուղի հանքային դաշտում ավելի բարձր կայծքարային կազմի նատրիումական մորդենիտը գոյացել է ավելի բարձր ջերմաստիճանում, քան ավելի ցածր կայծքարային կազմի կալցիումական մորդենիտը: Այս փաստը հակասական է ցեոլիտների լաբորատոր սինթեզման տվյալներին և մինչև այժմ գոյություն ունեցող տեսությանը:

Ցեոլիտների և մի շարք կայծքարային միներալների՝ խալցեդոնի, օպալի և հատիկավոր քվարցի, պարագենեզի հիման վրա որոշվում են մորդենիտների և գեյլանդիտի գոյացման մոտավոր ջերմաստիճանները: