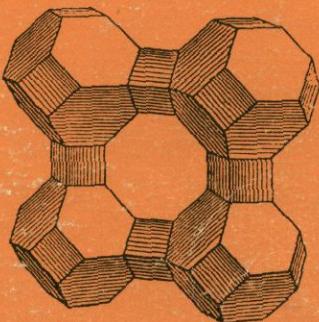


ГЛАВНЕЙШИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОЛИТОВ АРМЕНИИ



И.Х.ПЕТРОСОВ
Р.Т.ДЖРБАШЯН
А.Х.МНАЦАКАНЯН

Sed Marsed

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

И.Х.ПЕТРОСОВ, Р.Т.ДЖРБАШЯН, А.Х.МНАЦАКАНЯН

ГЛАВНЕЙШИЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОЛИТОВ
АРМЕНИИ

Ереван 1999



5524

REPUBLICA ARMENIA
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE
INSTITUTE OF GEOLOGY

I.Kh.PETROSOV, R.T.JRBASHYAN, A.Kh.MNATSAKANIAN

MAIN ZEOLITOLITE
DEPOSITS
OF ARMENIA

YEREVAN 1999

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ
ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ

Ի.Խ.ՊԵՏՐՈՍՈՎ, Ռ.Տ.ԶՐԲԱՉՅԱՆ, Ա.Խ.ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՑԵՍԱՀԱՆԻ
ՑԵՍԱՀԱՆԻ
ԳԼԽԱՎՈՐ ՀԱՆՔՎԱՅՐԵՐԸ

Հայաստանի գլխավոր հանքվայրերը պահպանության մեջ են գտնվում և առաջարկվում են պահպանության մեջ գտնվող այլ հանքվայրերի համար առաջարկություն չի կատարվում։ Հայաստանի գլխավոր հանքվայրերը պահպանության մեջ են գտնվում և առաջարկվում են պահպանության մեջ գտնվող այլ հանքվայրերի համար առաջարկություն չի կատարվում։

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԵՐԿՐՈՒԹՅԱՆԱԿԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆՍԻՏՈՒՏ

УДК 55

ББК 26.3

П 311

Печатается по решению

Ученого Совета Института геологических наук НАН РА

Книгу рекомендовали к печати: доктор геолого-минералогических наук А.А.Садоян, доктор геологических наук П.Г.Алоян, доктор технических наук В.Р.Исраелян

Петросов И.Х. и др.

П 311

Главнейшие месторождения цеолитолитов Армении (геология, вещественный состав, генезис и области использования) / И.Х.Петросов, Р.Т.Джрабашян, А.Х.Мнацаканян.— Еր.: Консультативная компания “Сед Марсед” 1999.— 190 с.

Излагаются результаты комплексного изучения цеолитолитов промышленно значимых Шираксского и Ноемберянского месторождений на территории Республики Армения. Обсуждаются вопросы геологии, петрографии, минералогии, химизма, типизации и генезиса цеолитолитов, приводятся данные об их технологических свойствах и возможных областях применения

Книга предназначена для литологов, петрографов, минералогов, специалистов по геологии месторождений неметаллических полезных ископаемых

Ответственный редактор:
академик НАН РА Джрабашян Р.Т.

П 1804000000
0104(01)-99

ББК 26.3

ISBN 99930-814-1-8

© Оригинал-макет: Консультативная компания
“Сед Марсед”, 1999г.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	7
Глава 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	11
Глава 2. ШИРАКСКАЯ ГРУППА МЕСТОРОЖДЕНИЙ	14
2.1. <i>Общие сведения и краткий геологический очерк района</i>	14
2.2. <i>Геологическое строение Ширакской группы месторождений</i>	18
2.3. <i>Вещественный состав и структурно-текстурные особенности цеолитолитов</i>	30
2.3.1. <i>Гранулометрия</i>	30
2.3.2. <i>Петрография</i>	32
2.3.3. <i>Минералогия</i>	46
2.3.4. <i>Химизм</i>	56
2.3.5. <i>Геолого-вещественная типизация</i>	63
Глава 3. НОЕМБЕРЯНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ	67
3.1. <i>Общие сведения и краткий геологический очерк</i>	67
3.2. <i>Геологическое строение Ноемберянского месторождения</i>	70

3.3. Вещественный состав и структурно-текстурные особенности цеолитолитов	81
3.3.1. Гранулометрия	81
3.3.2. Петрография	83
3.3.3. Минералогия	99
3.3.4. Химизм	112
3.3.5. Геолого-вещественная типизация	122
Глава 4. ГЕНЕЗИС ЦЕОЛИТОЛИТОВ ШИРАКСКОЙ ГРУППЫ И НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ	129
Глава 5. О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЦЕОЛИТОЛИТОВ ШИРАКСКОЙ ГРУППЫ И НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	157
ЦИФРОВЫЕ	163
CONCLUSIONS	169
ЛИТЕРАТУРА	174

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время известны более 40 видов природных цеолитов, но не все они обладают ионообменной, адсорбционной и селективной способностью, каталитической активностью и другими свойствами природных сорбентов. К промышленным цеолитам относятся (на нынешнем уровне их освоения) клиноптиолит, морденит, эрионит, шабазит, анальцим, филиппсит, стильбит. Из них на территории РА промышленные концентрации образуют клиноптиолит, морденит, анальцим и стильбит; наибольшее значение имеет клиноптиолит.

Начиная с 70-х годов, когда возник так называемый “цеолитовый бум”, интерес исследователей к природным цеолитам, как к геологическим объектам и перспективному сырью, не ослабевает. Хотя природные цеолиты все еще не могут полностью заменить синтезированные [118], но уже сегодня они применяются во многих областях промышленности, сельского хозяйства, техники и технологии, а также в экологических целях. В частности, они могут быть использованы как составные части цементов и других строительных материалов [10, 60, 168], для очистки и осушки газовых систем [79, 91], очистки сточных и питьевых вод [94, 95, 117, 148], как основу для получения композиционных материалов [111, 122], в производстве моющих средств и натуральных кож [147], как наполнители в бумажной промышленности [134], для аккумуляции солнечной энергии, активации и извлечения тепла в открытых системах [102, 157], в качестве катализаторов в реакциях нефтехимического синтеза и для разделения нефтяных фракций [15], для селективной сорбции металлов [в том числе – радиоактивных] и высокомолекулярных соединений из растворов [4, 70, 128, 145], в качестве буферного материала при хранении отходов [155] и средства предотвращения загрязнения биосистем [12], как диетические добавки к кормам домашних животных и птиц [140], для повышения урожая и качества картофеля и других овощей.

[21,89], как потенциальное глиноземное сырье [85,152]. Перечисленным не исчерпывается список конкретных областей использования природных цеолитов, не говоря уже о том, что интенсивность изысканий в этом направлении возрастает и с каждым годом сфера их практического приложения расширяется. С большой долей уверенности цеолитолиты можно характеризовать как сырье будущего [115].

Не меньший интерес представляют цеолитолиты и как геологические объекты. Можно указать, по крайней мере, на несколько актуальных вопросов, решение которых связано с изучением цеолитолитов в осадочных и вулканогенно-осадочных отложениях.

1. Важность исследований в области геологии цеолитов определяется прежде всего их широкой распространностью в осадочном чехле океанов и на континентах. По данным глубоководного бурения по программе “Челенджер”, в океанах цеолиты распространены главным образом в меловых, палеогеновых, неогеновых и антропогеновых отложениях [43, 101]. На континентах они известны, начиная с девона и вплоть до антропогена включительно, — в отложениях и складчатых, и платформенных областей [40, 50, 142, 179]. Весьма обширна также география цеолитолитов. Анализ доступного авторам материала позволяет обособить ряд зон или провинций, характеризующихся известной общностью цеолитоносных формаций (осадочных и вулканогенно-осадочных): 1) Балкано-Анатолийско-Закавказскую [10,68,76,84,121,136,147,157,165]; 2) Западноевропейскую [109,112,124,143,146]; 3) Белорусско-Восточноукраинско-Западнорусскую [8,55,93,96]; 4) Тавро-Кавказскую [84,97]; 5) Среднеазиатско-Казахстанскую [8,39,82]; 6) Уральскую [41]; 7) Сибирскую [16,50,69]; 8) Приморско-Корейско-Японскую [37, 59, 77, 151, 156]; 9) Монголо-Китайскую [44,145]; 10) Индостанскую [105, 116]; 11) Австралийскую [113,150]; 12) Канадско-Североамериканскую [106,123,129,169]. Авторы не претендуют на завершенность предложенной схемы районирования; более того, они уверены, что, по мере накопления информации, она будет уточняться и, возможно, не только в деталях. Однако, учитывая, что это первая попытка подобного рода, она может быть полезной для оценки масштабов и типов цеолитообразования на континенте. Нет сомнения, что сравнительное изучение океанических и континентальных цеолитов позволит вы-

явить многие особенности силикатного минералообразования в пределах этих двух главнейших элементов земной коры.

2. Цеолиты являются типичными конвергентными минералами. Одни и те же их виды формируются в результате различных по термодинамическим параметрам процессов – гипергенных, седиментационных, диагенетических, гидротермальных, метасоматических. Следовательно, изучение видового состава цеолитов различных генераций может выявить характер явлений конвергенции в конкретных условиях, в частности, при низкотемпературном силикатном минералообразовании. В этой связи отметим, что ряд важных вопросов осадочного цеолитообразования детально не разработан: в какой форме происходит растворение исходного вещества и синтез продуктов распада, какие конкретные геохимические условия (параметры) определяют видовой состав цеолитолитов, какие факторы стимулируют формирование на локальных площадях минералов с цепочечной или слоистой структурой и т.д. Выяснение этих вопросов значительно расширит наши представления об образовании алюмосиликатов в природных средах с низкими давлением и температурой.

3. Есть основание считать, что в осадочном цикле отдельные группы цеолитов формируются и устойчивы лишь в определенном интервале температур и давления; с возрастанием последних многие цеолиты исчезают и уже в предметаморфических фациях устойчивым оказывается только ломонит [20]. Примеры горизонтальной и вертикальной зональности в распределении цеолитов в современных и древних бассейнах приводятся в соответствующих разделах настоящей работы. Можно ожидать, что детальные исследования мощных цеолитсодержащих осадочных и вулканогенно-осадочных толщ позволят оценить цеолиты как индикаторы термобарических условий формирования осадков в складчатых и платформенных областях.

Цеолитовые породы одновременно являются и рудами; иными словами, строение и состав внутреннего объема породы непосредственно определяют качество руды. Поэтому изучение петрографии, структурно-текстурных особенностей, минералогии, химизма, условий формирования цеолитолитов, а также геолого-вещественная их типизация являются необходимым предварительным этапом их промышленного освоения. Авторы не сомневаются, что освоение

Ноемберянского и Ширакского месторождений, достаточно крупных не только в региональном масштабе (прогнозные суммарные запасы сырья оцениваются примерно в 1,2 млрд.т), явится основой для развития в республике новой отрасли хозяйства, которую следует ориентировать на экономически наиболее рациональное и экологически сравнительно чистое малотоннажное производство. Кроме того, цеолитолиты могут стать предметом экспорта: они достаточно высоко котируются на внешнем рынке.

В свете изложенного становится очевидной актуальность публикации результатов изучения вещественного состава и генезиса цеолитолитов двух главнейших месторождений на территории РА, пока еще единственных, имеющих промышленное значение. В задачу авторов не входило проведение технологических исследований, что является самостоятельной проблемой и не решаемой в ИГН НАН РА в силу его специфики. Тем не менее, в работе этому вопросу посвящен небольшой раздел, в котором приводятся имеющиеся к настоящему времени материалы по изучению технологических параметров природных и модифицированных цеолитолитов Ноемберянского и Ширакского месторождений.

Авторы выражают благодарность сотрудникам аналитических лабораторий ИГН НАН РА, выполнившим химические (З.Ш.Гаспарян, Л.О.Оганесян), спектральные (Г.М.Мкртчян), рентгеновские (Э.Х.Хуршудян, Н.В.Ревазова), электронномикроскопические, электронографические (Р.Г.Мхитарян) и термические анализы, а также Г.Б.Нисанян, Р.О.Бабаян, В.М.Хачатрян за постоянную помощь в работе.

Глава 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор представительных разрезов и образцов в значительной мере определяет достоверность результатов исследования. При выборе разрезов авторы руководствовались прежде всего насыщенностью их цеолитолитами, поскольку последние распределены на площади месторождений далеко не равномерно. Эти реперные разрезы характеризуют цеолитовые породы наиболее полно, но все же недостаточно; поэтому составлялись и дополнительные разрезы — там, где менялись парагенезы пород, в частности, соотношение вулканогенного и осадочного материала. Образцы отбирались из каждого прослоя цеолитовых пород при составлении послойных разрезов. В случае, если однородные пласти цеолитолитов имели значительную мощность, — образцы отбирались через каждые 5-15м. После описания шлифов и термического анализа практически всех образцов, последние группировались по общим признакам, затем представители этих групп подвергались комплексному исследованию. Полевые наблюдения, описание шлифов, термический анализ — необходимые предварительные процедуры при отборе образцов, достаточно полно характеризующих изменчивость вещественного состава цеолитолитов в разрезе и на площади их распространения.

Обработка образцов проводилась с целью дезинтеграции пород на гранулярные и минеральные фракции и разделного их исследования. Тщательность обработки образцов существенно отражается на результатах всех методов минералогического анализа. Кроме того, геолого-вещественная типизация сырья предполагает не только изучение особенностей его пространственной локализации, но и исследование вещественного состава его внутреннего объема, т.е. выяснение характера распределения полезных компонентов в породах (рудах). Это достигалось разделением пород на гранулярные номенклатурные фракции и комплексным их исследованием. В большинстве случаев порода вначале дробилась ударным способом до размерности 0,01мм. Далее из 50-100г порошка

в чашках готовились суспензии. В результате многократного слива порций суспензии через определенное время, а также при помощи соответствующих сит порода сепарировалась на фракции $<0,01\text{мм}$, $0,01\text{-}0,1\text{мм}$ и $>0,1\text{мм}$. При этом суспензии бывали обычно достаточно стабильными, возможно благодаря примеси монтмориллонитового компонента. Фракция $>0,1\text{мм}$ подвергалась разделению в жидкостях на тяжелые и легкие минералы и затем исследовалась иммерсионным методом. Фракции $<0,01\text{мм}$ и $>0,01\text{мм}$ изучались комплексно — с применением методов, краткое описание которых приводится ниже. В совокупности указанные три фракции достаточно полно характеризуют структуры и вещественный состав внутреннего объема цеолитолитов.

Рентгеновский анализ был главным методом диагностики и количественной оценки цеолитовых и других тонкодисперсных минералов. Дифрактограммы и дебаеграммы получены на установках ДРОН-2 и УРС-504, на отфильтрованном $\text{Cu}\beta$ -излучении. Препараты подвергались анализу в естественном состоянии, после химической и термической обработки. Исследовались ориентированные агрегаты, приготовленные из тонких фракций. Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности определялись главным образом на основе анализа рефлексов 001 и 060. Термический анализ использован в качестве массового метода определения минерального состава цеолитолитов, степени гидратации цеолитовых и глинистых минералов, а также с целью термической характеристики других компонентов породы. Массовые термические анализы позволяют более уверенно отбирать наиболее характерные образцы для комплексного исследования. Записывались термограммы алевритовой и пелитовой фракций. Дифференциальные кривые нагревания получены на установках УТА-1 и ТУ-1. Электронно-микроскопический анализ применялся для характеристики морфологии дисперсных минералов (метод суспензий) и микротекстур поверхности свежих сколов (метод реплик), электронографический — с целью определения параметров элементарной ячейки минералов и их модификаций. Использованы приборы ЭМ-4, ЭМ-5, ЭВН-2, Стереоскан-600. Оптические исследования (иммерсионный анализ, шлифы) проводились с целью изучения структур и текстур пород и их минерального состава. Оптическая микроскопия остается важным и единственным методом изучения цеолитовых и глинистых

пород в их природном состоянии. Химический и спектральный анализы применялись с целью выяснения особенностей распределения пордообразующих и малых элементов в различных типах пород, а также геохимических условий образования цеолитолитов. Содержания элементов определялись приближенно-количественным и количественным методом (малые элементы), а также в результате полного силикатного анализа (пордообразующие элементы). Аналитический материал обработан на ЭВМ ЕС-1020. Использован язык программирования РІ/І, реализован метод прямого счета. Процесс расчета был разбит на подпрограммы, связанные с последовательным вычислением среднеарифметического, математического ожидания, дисперсии и среднеквадратического отклонения. В данном случае почти стопроцентное совпадение среднеарифметического значения с математическим отклонением свидетельствует о нормальном законе распределения случайных величин в рамках одного объекта (месторождения). Поэтому, а также с целью избежать громоздких таблиц, в работе приводятся только среднеарифметические и модальные значения, количество анализов, пределы колебания случайных величин и кларки в родственных породах, что, по мнению авторов, вполне достаточно для решения поставленных задач. Всего в основу настоящей работы легли результаты исследования около 400 образцов. Выполненный объем аналитических работ приводится в табл. 1.

Таблица 1
Методы и объем аналитических исследований

Вид анализа	Количество исследованных образцов
Петрографический (шлифы)	300
Минералогический (иммерсионный метод)	287
Термический	200
Рентгеновский	100
Электронно-микроскопический	50
Электронографический	40
Химический (полный силикатный анализ)	70
Гидрохимический (обменные катионы, вытяжки)	30
Спектральный	287
Гранулометрический	287

Глава 2. ШИРАКСКАЯ ГРУППА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

2.1. Общие сведения и краткий геологический очерк района

Первые сведения о наличии цеолитолитов в эоценовых отложениях Севано-Ширакской зоны имеются в докладной записке И.С.Гузиева и Р.Х.Хабибулина (фонды ВНИИ Геолнеруд, Казань, 1978). С 1983г. геологической партией ГУ СМ АрмССР, здесь проводились поисково-разведочные работы, в результате которых выявлены новые участки цеолитолитов, оценены запасы сырья, детально разведен участок "Лернанцк". Итоги работ за период с 1983 по 1988 годы обобщены в двух отчетах (М.С.Апресян, 1986; 1988; фонды ГУ РА). С 1981г. систематическим изучением цеолитолитов главнейших месторождений РА занимаются авторы в соответствии с тематическим планом ИГН НАН РА. Результаты работ отражены в отчетах и статьях (Петровс, Кочарян, 1990; Петровс, Мнацаканян, 1994; 1996; Фонды ИГН НАН РА, 54; 68).

Площадь распространения цеолитовых пород Ширакской группы месторождений (ШГМ) входит в Ширакскую административную область (марз) и охватывает Ахурянский, Амасийский и Ашоцкий районы республики. На севере она ограничивается (на нынешнем этапе изученности) линией, соединяющей с.с.Вардахпюр, Салут, Красар, Гоговит, Мумухан; на юге граница ее очерчивается по линии Крашен-Мец Сариар-Кармракар-Кети-Капс, на востоке — по линии Дзорашен-Покр Сариар-Мусаелян; на западе и северо-западе она простирается до государственной границы. Эта площадь и соседние участки в совокупности охватывают Ширакский, Аргунийский, отчасти Базумский и Памбакский хребты, составляя примерно 250км². Она протягивается в виде полосы шириной до 40 и длиной около 60км в близширотном направлении. На этой площади цеолитолиты образуют ряд изолированных участков,

разобщенных главным образом выходами плиоцен-антропогеновых отложений (рис.1)

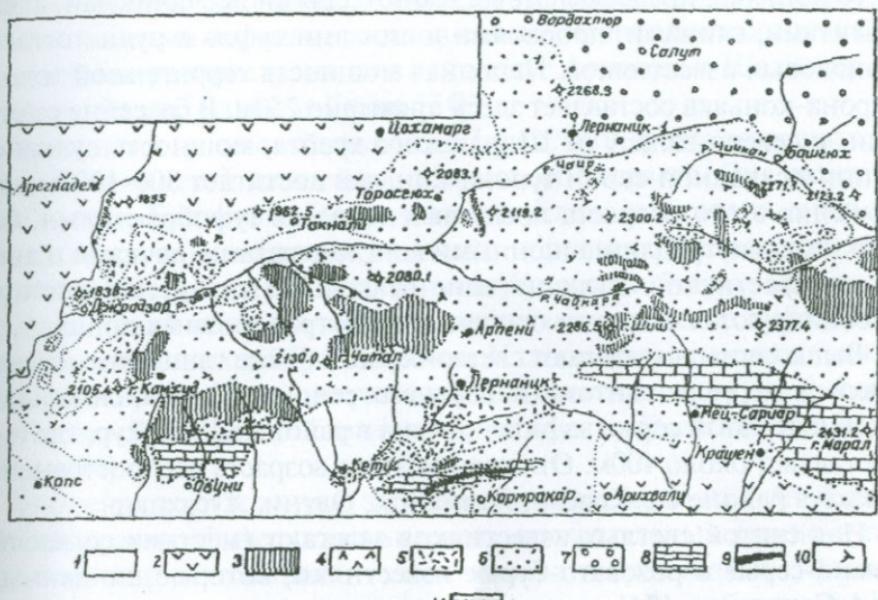


Рис.1. Схематическая геолого-петрографичекая карта западной части Ширакского хребта.

Составил Р.Т.Джрбашян, 1966. М 1:50.000.

Условные обозначения

1. Аллювиально-делювиальные отложения; антропоген.
2. Туфы и базальты; неоген-плейстоцен.
3. Диорит-порфириты; верхний эоцен.
4. Трахиандезиты, андезиты; верхний эоцен.
5. Риолиты, дациты; верхний эоцен.
6. Туфы пепловых потоков, туфопесчаники, туфоалевролиты, туфоаргиллиты, цеолитолиты, монтмориллонитовые глины, известняки, кремнистые породы; средний эоцен (ширакская свита).
7. Дациты, риолиты, их туфобрекции; средний эоцен.
8. Известняки, мергели, туфопесчаники; верхний мел.
9. Офиолиты, офиолитокластиты, пироксениты; верхний мел (?).
10. Падение пластов.
11. Участки распространения цеолитолитов.

Вопросы геологии района рассмотрены в работах [2, 6, 30, 62, 74]. По данным указанных исследователей, здесь распространены верхнемеловые, палеогеновые и неогеновые осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные образования. Более всего развиты палеогеновые, в частности, среднеэоценовые вулканогенно-осадочные отложения.

По данным А.Т.Асланяна [6], в районе с.с.Дарбанд и Кети основание верхнемелового разреза слагают отложения турона-нижнего коньяка, представленные темно-серыми песчаниками, алевролитами, глинами, прослойми и линзами туфов и рудисто-гастropодовых известняков. Неполная мощность терригенной толщи турона-коньяка составляет здесь примерно 250м. В бассейне р.Ахурян, к северо-западу от Ширакского хребта, мощность вулканогенно-осадочной серии турона-коньяка достигает 800-1000м; отложения этого возраста представлены здесь туфобрекчиями, базальтами, внутриформационными конгломератами, пачками и линзами известняков. Вулканогенно-осадочные отложения местами ассоциируются с телами основных и ультраосновных пород.

Выше согласно залегают светло-серые и белые глинистые известняки и мергели сантона и верхнего сенона [6]. Максимальная мощность этой серии зафиксирована в районе с.Джаджур, где она составляет около 400м. Отложения этого возраста распространены также в районе с.с.Красар, Лернанцк, Овуни, Лусахпюр.

Над свитой светлых известняков залегают (местами согласно) темно-серые и розовато-бурые известняки, которые, по данным О.А.Саркисяна [74], относятся к данию-палеоцену и нижнему эоцену. Они обнажаются на южном склоне Ширакского хребта, к северу от с.с.Крашен, Лусахпюр, Кети и в районе с.Дашкерпи. Мощность свиты составляет около 120м. К нижнему эоцену относятся также терригенные угленосные отложения в районе с.Шамут, а также терригенно-пирокластические породы южного склона Ширакского хребта мощностью до 250м [74].

Отложения среднего эоцена мощностью более 2000м широко распространены в пространстве от Севанского хребта на востоке до государственной границы на западе. А.Т.Асланян считает [6], что в некоторых пунктах мощность их достигает 4000м. По данным О.А.Саркисяна [74], в разрезе среднезооценовых отложений Ширакского хребта выделяются (снизу вверх) Кетинская, Лусахпюрская и Ширакская свиты. Последняя иначе именуется свитой слоистых туфогенов [74]. Именно в ней и локализованы цеолитовые породы, поэтому ниже она будет рассмотрена более подробно. На некоторых участках разрез среднезооценовых отложений Севано-Ширакской зоны имеет ритмичное строение флишевого типа. Между с.с.Сараландж и Полут распространены фиолетовые яшмы, а ассоци-

ирующиеся с ними породы интенсивно окремнены; мощность этих кремнистых образований составляет около 100м. Выше несогласно залегают отложения верхнего эоцена, представленные в основном вулканогенными породами; осадочные и вулканогенно-осадочные образования распространены в районе с.с.Арманис и Шахназар и в верховьях рек Блдан и Гетик [74].

Разрез палеогеновых отложений Ширакского хребта завершается песчано-глинистой толщей олигоценового возраста. Она развита в районе с.с.Бандиван, Полут и представлена желтовато-серыми граувакками, алевролитами, глинами, туфопесчаниками, конгломератами. По данным А.Т.Асланяна [6], гальки базальных конгломератов этой толщи состоят из пород свиты слоистых туфогенов и среднезооценовых габбро-диоритов. К олигоцену относятся также озерные и пролювиальные угле- и сланценосные отложения мощностью до 550м, распространенные между гор.Дилижан и с.Шамахян [74].

Миоценовые отложения, залегающие несогласно на разных литолого-стратиграфических комплексах, представлены наземно-вулканогенными отложениями – конгломерато-брекчиями, туфами, песчаниками, глинами, диатомитами, пропластками бурого угля. Они распространены в районе с.с.Мец Сариар, Камхуд, поселка Маисян. Мощность этих отложений достигает 500м [74].

Плиоцен-антропогеновые отложения представлены андезитами, андезитобазальтами, долеритами, аллювиально-пролювиальными образованиями. Вулканогенные отложения этого возраста распространены в районе Мокрых гор, с.с.Красар, Норахбюр, поселков Аргнадем, Амасия; мощность их достигает 750м.

Площадь распространения цеолитовых пород расположена в контуре Севано-Ширакского синклиниория, относящегося к числу важнейших структурных элементов в системе Складчатой зоны Армении. С юго-востока (Вайкский синклиниорий) он простирается на северо-запад на расстояние до 200км при ширине примерно в 40км, далее пересекает государственную границу и протягивается на территорию Турции. По данным А.Т.Асланяна [6], А.А.Габриеляна [25], О.А.Саркисяна [74], Севано-Ширакский синклиниорий состоит из ряда антиклинальных и синклинальных структур, часто разграниченных разломами. В направлении с юга на север это Памбакская синклиналь, Ширакская антиклиналь, Аргунинская

синклиналь, Базумская антиклиналь и другие. О.А.Саркисян [74] в качестве элементов Севано-Ширакского синклиниория выделяет (в направлении с юго-востока на северо-запад) следующие пликативные структуры: Памбак-Артагюхскую синклиналь, Дзыкнагет-Чичхансскую антиклиналь и Красносельск-Амасийскую синклиналь. Обычно указанные структуры имеют ундулирующие шарниры, осложнены второстепенными складками и разрывными нарушениями. Они, в свою очередь, состоят из ряда мелких антиклинальных и синклинальных складок близширокного простирания. На северо-восточном крыле Ширакской антиклинали пласти падают на северо-запад с азимутом 340-350°, под углом 20°, а на юго-западном — на юго-восток с азимутом 140-150°, под углом 50-55°, что свидетельствует о ее резко выраженным асимметричном строении [74].

2. 2. Геологическое строение Ширакской группы месторождений

Как отмечалось, цеолитовые породы локализованы в так называемой свите слоистых туфогенов среднэоценового возраста [74]. Кстати, это название едва ли является точным. Дело в том, что нередко слоистость туфов не выражена или выражена слабо (рис.2). Скорее ее можно назвать свитой зеленых и голубых цеолитизированных туфов. Она представлена главным образом цеолитизированными и монтмориллонитизированными туфами пепловых потоков, игнимбритами риолитов, риодацитов и дацитов [50], чередующимися с туфопесчаниками, туфоалевролитами, туфааргиллитами; меньше распространены туфобрекчии, гравелиты, известняки, мергели, глины (рис.3). В трех пунктах — в районе г.Ухтасар, с.с. Кети и Лернанцц — в составеrudовмещающей толщи встречаются вулканиты, иногда фациально замещающие пирокластические породы, а также секущие (дайкообразные) тела, с которыми связана гидротермальная деятельность.

Рудовмещающая толща слагает крылья Ширакской и, отчасти, Базумской антиклиналей. Они образуют изоклинальные складки с опрокинутыми южными крыльями. С севера на эту толщу надвинуты по крупному разлому более древние осадочные и вулканогенные отложения Базумского хребта. Ось Ширакской антиклинали

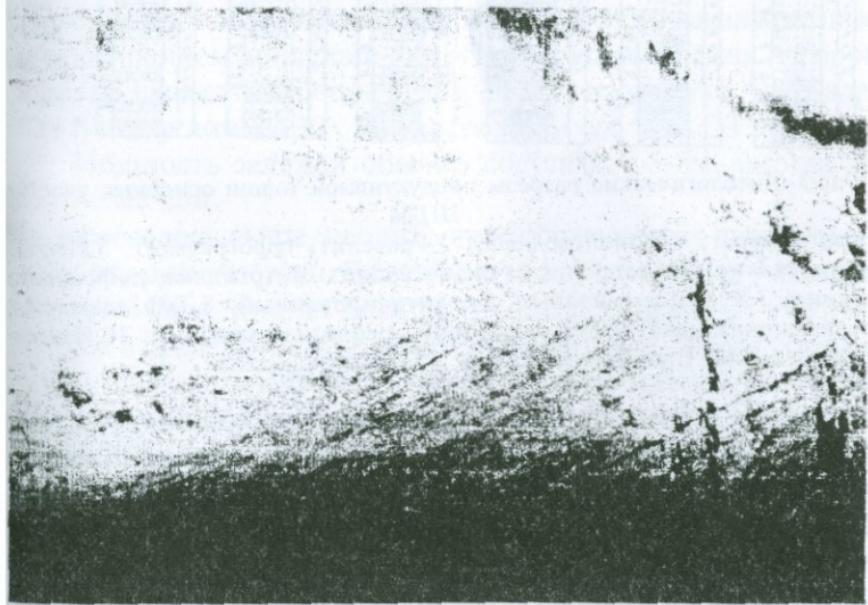
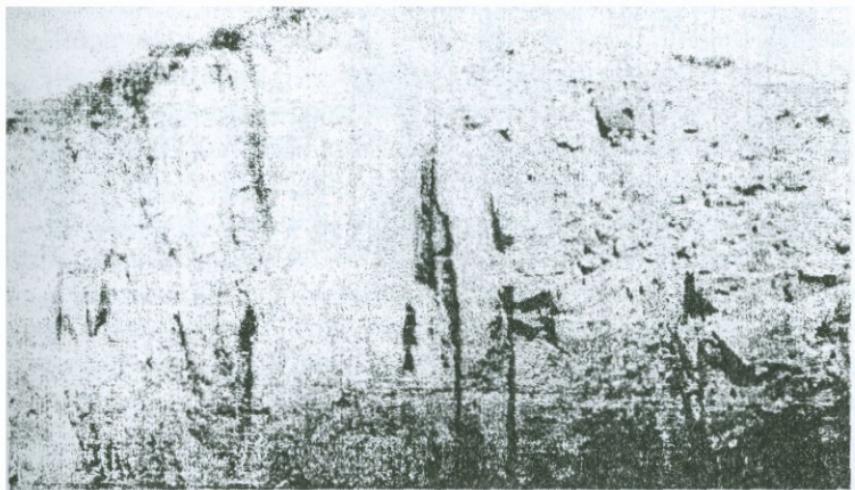


Рис.2. Обнажения массивно-слоистых и слоистых цеолитовых пород в районе сел Торосгюх и Цохамарг

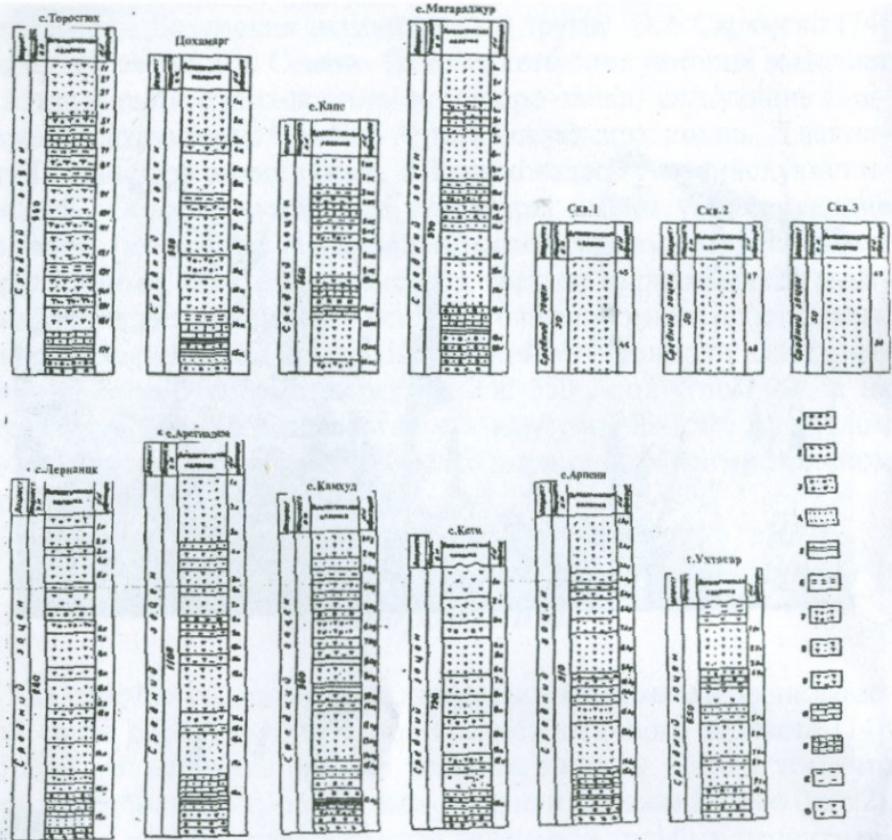


Рис.3. Литологические разрезы продуктивной толщи основных участков ШГМ

1.Конгломерат, туфоконгломерат; 2.Гравелит, туфогравелит; 3.Песчаник, туфопесчаник; 4.Алевролит, туфоалевролит; 5.Аргиллит, туфоаргиллит; 6.Глина; 7.Туф псаммитовый, цеолитизированный; 8.Туф алевритовый, цеолитизированный; 9.Туф пелитовый, цеолитизированный; 10.Известняк; 11.Мергель; 12. Кремнистая порода; 15. Дацит-риодазит.

имеет З-СЗ простиранье, в этом же направлении она резко погружается. А.Т.Асланян [6] считает, что Ширакская антиклиналь в районе г.Камхуд трансформируется в моноклинальную структуру. По данным [22], рудовмещающая толща приурочена к Ширакскому блоку – северо-западному элементу Севано-Ширакской структурно-формационной зоны. Согласно названным исследователям, Ширакский блок совпадает с одноименным горным хребтом и южными склонами Базумского хребта и представляет собой обращенную

грабен-синклиналь близширотного простирания. С севера и юга он ограничивается Северо-Базумским и Агстев-Памбакским разломами, подчиненными общему направлению Севано-Ширакского синклиниория. С запада и востока границы блока фиксируются С-СВ поперечными разломами – Кечутским и Спитак-Привольненским. Первый из них трассируется экструзиями риолитов и дацитов плиоценового возраста, второй представлен сбросом с опущенным восточным крылом [22]. Продольные СЗ разломы выражены в рельефе в виде прямолинейных элементов, вытянутых параллельно складчатым структурам. Второстепенные складки периклинально замыкаются вблизи ограничивающих блок поперечных нарушений. По названным авторам, отличительными признаками Ширакского блока являются его относительная тектоническая стабильность и небольшая амплитуда вертикальных движений, полнота стратиграфического разреза, широкое развитие пирокластических и терригенных фаций нижнего-среднего эоцена, преимущественно кислый характер вулканизма при почти полном отсутствии интрузивного магматизма, наличие многочисленных даек и силлов диорит-порфиритов верхнезооценового возраста.

Залежи цеолитолитов представляют собой полого падающие пласти с простиранием до 2, реже 5км. На участке Лернанцк и Торосгюх пласти падают на Ю под углом 20-25°, на участке Аргнадем – на ЮВ под углом 20-30°, на участке Камхуд – на СЗ под углом 20-25°. Мощность залежей обычно составляет 5-8м, иногда достигает более 20м.

Как отмечалось выше, цеолитолиты образуют ряд изолированных друг от друга участков. Расстояние между соседними участками составляет 3-5км, иногда больше; площадь отдельных участков колеблется в пределах 2-4км², редко достигает 5км². Таким образом, в данном случае точнее будет говорить не об одном, а о группе месторождений. В Ашоцком районе такими участками являются Лернанцк, Цохамарг, Торосгюх, Арпени; в Амасийском – Бандиван, Аргнадем, Магараджур, Охмик; в Ахурянском – Крашен, Кармракар, Кети, Лернанцк, Камхуд, Капс. Ниже приводится краткое описание наиболее важных участков и характерные для них литологические разрезы, составленные И.Х.Петросовым (рис.3).¹

¹ В данном разделе использованы также материалы из упомянутых уже отчетов М.С.Апресяна

Участок “Лернанцк”. Расположен в 11-12 км к северу от гор. Гюмри, непосредственно на северной окраине с. Лернанцк. Площадь его составляет около 3 км².

Цеолитовые туфы образуют пласты мощностью 2-10 м; зафиксированы пласты мощностью до 30 м. Суммарная мощность цеолитолитов составляет примерно 60 м. Пласти залегают моноклинально, падают на юг, под углом 25-30° в северной части участка и под углом 70-80° в южной ее части – ближе к водоразделу.

Разрез, составленный на северной окраине с. Лернанцк, в направлении с севера на северо-запад, снизу вверх представлена следующей последовательностью слоев. На участке выделяются до 12 пластов цеолитовых пород.

	Мощность
1. Гравелиты, песчаники, алевролиты, аргиллиты, туффиты серого цвета, слагающие пачку ритмичного строения	150 м
2. Туф цеолитизированный, псаммитовой размерности, серовато-зеленого цвета, участками с густым налетом гидроокислов железа, с прослойями цеолитизированных туфов алевритовой размерности	30 м
3. Туфоалевролит серого цвета, с прослойями буровато-зеленых глин и цеолитизированных туфов пелитовой размерности, с густым налетом гидроокислов железа на плоскостях напластования	140 м
4. Мергель буровато-серого цвета	2 м
5. Туф серовато-зеленого и серовато-голубого цвета алевритовой размерности, цеолитизированный, с прослойями голубовато-серых туфопесчаников и голубовато-зеленых цеолитизированных пелитовых туфов	50 м
6. Туф алевритовый серовато-голубого и серовато-зеленого цвета, цеолитизированный; чередуется с прослойями серовато-голубых туфов псаммитовой и пелитовой размерности; на плоскостях напластования характерно наличие гидроокислов железа в виде налетов и гнезд	100 м
7. Туф алевритовый серовато-голубого и серовато-зеленого цвета, с маломощными прослойями туфааргиллитов	30 м

8. Туф пелитовый светло-зеленого цвета с раковистым изломом; в пачке встречаются маломощные прослои известняков	10 м
9. Туф алевритовый серовато-голубого и серовато-зеленого цвета, цеолитизированный, с редкими маломощными прослоями цеолитизированных псаммитовых и пелитовых туфов	100 м
10. Туф голубовато-серый, псаммитовый, цеолитизированный, с прослоями цеолитизированных алевритовых туфов светло-голубого цвета	30 м
11. Туфопесчаник буровато-серого цвета с налетами и гнездами гидроокислов железа	20 м
12. Измененный риодазит, темносерый	20 м
13. Кремнистая порода красновато-бурового цвета	10 м
14. Туф алевритовый серовато-голубого и серовато-зеленого цвета, цеолитизированный, с прослоями светло-серых туфоаргиллитов	50 м
15. Туф алевритовый серовато-зеленого цвета, цеолитизированный; чередуется с серовато-голубыми цеолитизированными туфами псаммитовой и пелитовой размерности	150 м

Участок «Камхуд». Расположен в 3км к северо-западу от с.Овуни в Ахурянском районе, на южном и западном склонах г.Камхуд (высота 2105м). По существу, он является западным продолжением участка “Лернанцк”. Площадь его составляет около 4км². В направлении на запад пласти цеолитовых пород погружаются и в ущелье р.Ахурян перекрываются молодыми туфоловами. Мощность пластов цеолитовых пород колеблется в пределах 2-10м, иногда достигает более 15м. Пласти падают на СЗ 320-340°, под углом 18-25°.

Ниже приводится разрез этого участка, составленный на южном склоне г.Камхуд. Здесь, снизу вверх, наблюдается следующая последовательность слоев.

Мощность

1. Туфопесчаник буровато-серый крупнозернистый, чередуется с серыми и бурыми гравелитами, светло-серыми алевролитами и аргиллитами; на некоторых участках чередование ритмичное, флишевого типа. Характерно наличие на плоскостях напластования густых налетов гидроокислов железа	50 м
--	------

- | | |
|--|-------|
| 2. Туф зеленовато-серый, псаммитовой размерности, с маломощными прослойями (0,2-0,5 м) светло-серых алевролитов и серых аргиллитов | 40 м |
| 3. Алевролит светло-серый и серый, с прослойми зеленовато-серых глин и светло-серых мергелей | 50 м |
| 4. Песчаник буровато-серый крупнозернистый, с налетами и гнездами гидроокислов железа | 25 м |
| 5. Алевролит серый известковистый, с прослойми темно-серых аргиллитов и туфопесчаников | 20 м |
| 6. Глина зеленовато-серая, местами рыхлая, жирная на ощупь, с прослойми серых алевролитов и светло-серых мергелей и известняков | 15 м |
| 7. Туф серовато-голубой и серовато-зеленый, алевритовой размерности, различной плотности, цеолитизированный; пачка содержит маломощные прослои более плотных окремненных туфов пелитовой размерности, также цеолитизированных; характерно наличие мелких полостей и гнезд, выполненных гидроокислами железа, возможно и марганца, а также кремнистым минералом | 170 м |
| 8. Глина зеленовато-серая плотная, местами рыхлая, с прослойми светло-серых и серых алевролитов | 30 м |
| 9. Туф зеленовато-серый, серовато-зеленый, пелитовой размерности, с маломощными прослойми алевритовых и псаммитовых разновидностей | 25 м |
| 10. Аргиллиты серые и темно-серые, очень плотные, с прослойми (0,2-0,5 м) алевролитов и песчаников того же цвета | 30 м |
| 11. Туф серовато-зеленый алевритовой размерности, цеолитизированный, с прослойми мергелей и цеолитизированных туфов псаммитовой размерности | 50 м |
| 12. Аргиллиты серые и темно-серые, чередуются с серыми песчаниками и серовато-зелеными туфами псаммитовой размерности | 35 м |
| 13. Туф серовато-зеленый алевритовой размерности, цеолитизированный, с маломощными прослойми туфов псаммитовой размерности | 45 м |
| 14. Туф серовато-зеленый псаммитовой размерности, с прослойми (1-2 м) цеолитизированных алевритовых и пелитовых туфов | 55 м |
| 15. Туфопесчаник серовато-бурый крупнозернистый, с прослойми аргиллитов и алевролитов того же цвета | 20 м |

16. Туфы серовато-зеленые и голубые, алевритовой размерности, цеолитизированные, с маломощными прослойями серых алевролитов и аргиллитов 150 м
17. Туфы серовато-зеленые и голубые, алевритовой размерности, цеолитизированные, с маломощными прослойями светло-зеленых глин и цеолитизированных туфов пелитовой размерности 80 м

Участок “Торосгюх”. Расположен в 2-3км юго-западнее одноименного с.Ашоцкого района; охватывает склоны г.”2130 м”, северный склон г.”Манишак”, берег р.Илли южнее дамбы. Общая площадь составляет около 4км². В районе г.”2130 м” зафиксировано 10 пластов цеолитовых пород с суммарной мощностью порядка 50м. На северном склоне г.”Манишак” и по р.Илли выделяются 8 пластов цеолитовых пород с суммарной мощностью до 40м. Пласти падают на юг, под углом 20-30°. Разрез этого участка составлен примерно в 2км к юго-западу от с.Торосгюх. В направлении на северо-запад здесь отмечается следующая последовательность отложений (снизу вверх).

Мощность

- | | |
|--|-------|
| 1. Конгломераты, песчаники, туфопесчаники, алевролиты, туфоалевролиты серого и темносерого цвета слагают толщу ритмичного строения | 90 м |
| 2. Мергель светло-серый, с прослойями песчаников, алевритов и аргиллитов серого и темносерого цвета | 60 м |
| 3. Туфы светло-зеленые и почти белые, алевритовой размерности, цеолитизированные, с прослойями серовато-зеленых и серовато-голубых цеолитизированных туфов псаммитовой и алевритовой размерности | 180 м |
| 4. Аргиллиты и туфоаргиллиты серые и темно-серые, с частыми прослойями (0,2-0,8 м) буровато-серых крупнозернистых туфопесчаников, светло-серых алевролитов и мергелей | 40 м |
| 5. Туфы серовато-зеленые и серовато-голубые, плотные, реже рыхлые, алевритовые, цеолитизированные, с прослойями туфов псаммитовой и пелитовой размерности того же цвета | 240 м |
| 6. Алевролиты серые, плотные, с налетами и гнездами гидроокислов железа, с прослойями темно-серых аргиллитов, буровато-серых песчаников и туфопесчаников | 50 м |

7. Туфы зеленые и буровато-зеленые, пелитовой размерности, цеолитизированные, с маломощными прослойми серовато-зеленых и голубых цеолитизированных туфов алевритовой и псаммитовой размерности	30 м
8. Глины желтовато-серые, плотные и рыхлые, с прослойми песчаников, алевролитов и мергелей	40 м
9. Мергель светло-серый, с прослойми серых известняков, алевролитов и глин	30 м
10. Глины желтовато-серые, плотные и рыхлые, с прослойми серых алевролитов, светло-серых мергелей и светло-зеленых цеолитизированных туфов псаммитовой размерности	40 м
11. Туфы светло-зеленые и голубые, плотные, реже рыхлые, цеолитизированные, алевритовой размерности, с прослойми серых алевролитов, серовато-желтых глин, светло-зеленых и серовато-голубых цеолитизированных туфов псаммитовой и пелитовой размерности	180 м

Участок “Аргнадем”. Расположен примерно в 1,2км севернее одноименного поселка Амасийского района. По существу является северо-западным продолжением участка “Камхуд”.

Цеолитовые породы протягиваются вплоть до государственной границы с Турцией, примерно на 10км. Площадь участка составляет около 8км. Зафиксировано 8 пластов цеолитолитов с суммарной мощностью около 60м. Мощность отдельных пластов колеблется от нескольких до 10-20м. Пласти падают на юго-восток под углом 20-30°.

Ниже приводится разрез этого участка, составленный севернее поселка Аргнадем, на расстоянии около 800м от него, в направлении на юго-запад. Здесь, снизу вверх, наблюдается следующая последовательность отложений.

	Мощность
1. Конгломераты, конгломератобрекчи, гравелиты, песчаники серые и бурые, нередко с густым налетом гидроокислов железа на плоскостях напластования, с маломощными прослойми алевролитов и глин	50 м
2. Песчаники, алевролиты серые, глины желтовато-серые, мергели светло-серые и почти белые, с маломощными	150 м

прослойми криптокристаллических серых известняков. Песчаники и алевролиты слагают нижнюю часть пачки, мергели и известняки - верхнюю	
3. Туфы светло-зеленые и серовато-голубые, плотные, реже рыхлые, цеолитизированные, алевритовой размерности, чередуются с прослойми (0,2-0,8 м) цеолитизированных пелитовых и псаммитовых туфов того же цвета	125 м
4. Глина желтовато-серая, слабо уплотненная или рыхлая, жирная на ощупь, с прослойми светло-серых алевролитов	25 м
5. Туф светло-зеленый, псаммитовой размерности, цеолитизи- рованный, с маломощными прослойми цеолитизированных пелитовых разновидностей серовато-голубого цвета	50 м
6. Туфы серовато-зеленые и серовато-голубые алевритовой размерности, цеолитизированные, с прослойми серых алевролитов и цеолитизированных светло-зеленых псаммитовых и пелитовых туфов. Туфы алевритовой размерности слагают основание и кровлю пачки, а среднюю ее часть - туфы псаммитовой размерности и алевролиты	250 м
7. Глина желтовато-серая, слабо уплотненная, реже рыхлая, жирная на ощупь, с прослойми алевролитов и светло- зеленых цеолитизированных псаммитовых туфов	80 м
8. Туфы серовато-зеленые и серовато-голубые, алевритовой размерности, цеолитизированные, чередуются с серыми алевролитами, светло-серыми мергелями и светло- зелеными цеолитизированными псаммитовыми туфами	170 м
9. Туфы светло-зеленые и серовато-голубые, алевритовой размерности, цеолитизированные, с маломощными прослойми серовато-зеленых цеолитизированных псаммитовых и пелитовых туфов, а также серых туфоалевролитов и туфопесчаников	200 м

Участок “Арпени”. Расположен в 0,5-0,8км к югу от одноименного с.Ашоцкого района. Площадь его составляет около 2км. На участке зафиксировано 6 пластов цеолитовых пород с суммарной мощностью около 50м. Пласти падают на ЮВ с азимутом 120-160° под углом 40-50°.

Примерно в 0,5км южнее с. Арпени, в направлении с юго-востока на северо-запад, снизу вверх наблюдается следующая последовательность отложений.

1. Конгломераты, граве литы, песчаники серые, чередуются с тонкими прослойками светло-серых алевролитов и глин. Пачка имеет ритмичное строение	170 м
2. Туфоалевролиты светло-серые и светло-голубые, цеолитизированные, с маломощными прослойками серовато-желтых глин и цеолитизированных псаммитовых и пелитовых туфов	130 м
3. Туфы светло-голубые и зеленые, псаммитовые, цеолитизированные, с маломощными прослойками туфоалевролитов, а также цеолитизированных туфов пелитовой размерности	70 м
4. Алевролиты светло-серые, с тонкими прослойками глин и мергелей	25 м
5. Туфы алевритовые и пелитовые, светло-зеленого и серовато-голубоватого цвета, цеолитизированные, с редкими прослойками серовато-зеленых цеолитизированных туфов псаммитовой размерности	40 м
6. Глина желтовато-серая, слабо уплотненная, местами рыхлая, жирная на ощупь, с пропластками туфоалевролитов и туфопесчаников серого цвета	15 м
7. Туф серовато-зеленый алевритовый, цеолитизированный, с пропластками (0,2-3 м) цеолитизированных псаммитовых и алевритовых туфов	20 м
8. Туф серовато-голубой пелитовый, очень плотный, цеолитизированный, с пропластками цеолитизированных туфов алевритовой размерности	100 м
9. Туф светло-зеленый алевритовый, цеолитизированный, с пропластками серовато-голубых цеолитизированных туфов псаммитовой и пелитовой размерности	180 м

Таким образом, изучение разрезов показывает, что ширакская свита сложена преимущественно эксплозивным вулканическим материалом кислого состава — различной размерности туфами пепловых потоков, реже туфобрекчиями и игнимбритами риолитов, риодацитов и дацитов. Эти породы чередуются с пластами туфопесчаников, туфоалевролитов и туфоаргиллитов, содержащих существенную примесь переотложенной кислой пирокластики. Отложения пепловых потоков в ее составе отвечают периодически повторяющимся вспышкам эксплозивных явлений, сменяющихся

относительным затишьем, с накоплением мелководных терригенных и карбонатных осадков и перемывом пирокластики.

В поле развития пепловых потоков ширакской свиты Р.Т.Джрабашяном [31] выявлены некрупные ($d=2,5\text{ км}$, $h=0,2-0,5\text{ км}$) кольцевые и неполно-кольцевые вулкано-тектонические структуры (ВТС) с кальдерными оседаниями в вершинной части. ВТС сложены дайкообразными и дугообразно-вытянутыми субвулканическими телами трахиандезитов и диорит-порфиритов верхнего эоценена, прорывающих отложения ширакской свиты в их основании. Во внутренних частях ВТС выступают центральные некки и купола риодацитов и риолитов, также связанные с позднеэоценовым вулканизмом. Факт пространственной совмещенности указанных ВТС с полем среднеэоценовых пирокластических потоков предполагает возможность их генетической связи, если учитывать длительный характер развития подобных структур. Вместе с тем, несомненно, что первичные источники извержения пирокластических потоков (трещины, отдельные центральные жерла или их система) разрушены и структурно преобразованы более поздними вулканическими процессами и внедрением субвулканических тел. В разрезах ширакской свиты воссоздается лишь многократная смена интенсивности вулканических эксплозий, преобладание тонкообломочных фаций и антидромная (риолит, риодацит-дацит) эволюция состава извержений.

В результате проведенных в 1986-1988 гг. детальных поисково-оценочных работ (Апресян, 1988; Фонды ГУ СМ АрмССР) были оконтурены Лернанцкий, Камхудский и Аргнадем-Магараджурский участки. Подсчитанные запасы на этих участках по категории C_2 составляют около 180 млн.т (Лернанцкий участок – 102 млн.т; Камхудский – 24 млн.т; Аргнадем-Магараджурский – 54 млн.т). Учитывая горно-технические, экономические и другие условия, авторы указанного отчета выдвигают в качестве первоочередного объекта разработки северо-западный фланг уч. Лернанцк, находящийся в 12 км к северу от гор. Гюмри, в районе высоты 2150,6 м. Здесь выделен 41 пласт цеолитолитов, в том числе 17 пластов с суммарной мощностью 100-105 м, в которых содержание цеолитов (клиноптилолит+морденит) составляет 50-80%. Выделены пластины со средним (25-45%) и низким (10-20%) содержанием цеолитов. В некоторых пластинах (преимущественно верхних горизонтов) преобладает клиноптилолит, в других – морденит.

2.3. Вещественный состав и структурно-текстурные особенности цеолитолитов

2.3.1. Гранулометрия

Гранулометрическому анализу подвергнуты более 160 образцов цеолитизированных, монтмориллонитизированных и пород смешанного состава. Для всех образцов характерно низкое содержание фракции 1 мм и повышенное содержание фракции 0,1-0,01мм. Средние значения карбонатности и содержаний фракций <0,01мм, 0,01-0,1мм, 0,1-1мм и >1мм для указанных типов пород, а также для псаммитовых, алевритовых и пелитовых разностей цеолитизированных туфов для месторождения в целом и по отдельным участкам приводятся в табл. 2, 3.

Средний гранулярный состав цеолитизированных пород в целом по месторождению (табл.2): а) псаммитовых – фракция <0,01мм – 11,5%, 0,01-0,1мм – 39,2%, 0,1-1мм – 45,1%, 1мм – 4,2%; б) алевритовых – фракция <0,01мм – 23,5%, 0,01-0,1мм – 45,3%, 0,1-1мм – 29,3%, >1мм – 1,3%; в) пелитовых – фракция <0,01мм – 59,8%, 0,01-0,1мм – 29,3%, 0,1-1мм – 10,6%, >1мм – 0,2%. Карбонатность пород в среднем составляет соответственно – 1,5%, 2,5% и 2,7%. Средний гранулярный состав пород смешанного типа: фракция <0,01мм – 49,5%, 0,01-0,1мм – 30,5%, 0,1-1мм – 19,1%, >1мм – 0,9%. Карбонатность пород смешанного состава в среднем составляет 3%. Средний гранулярный состав существенно монтмориллонитизированных пород близок составу цеолитизированных туфов пелитовой размерности: фракция <0,01 мм составляет в них в среднем 56,2%; 0,01-0,1мм – 30,5%; 0,1-1мм – 13,2%; >1мм – 0,1%. Карбонатность монтмориллонитизированных туфов в среднем составляет 3,5%.

Таким образом, цеолитовые породы Ширакской группы месторождений по гранулярному составу относятся главным образом к алевритовой размерности. Содержание пелитовой фракции постепенно возрастает от цеолитизированных к породам смешанного состава и затем – к монтмориллонитизированным. В таком же порядке возрастает (хотя и незначительно) карбонатность.

Из табл.3 видно, что цеолитолиты участка Камхуд характери-

зуются наибольшим содержанием пелитовой фракции (45%), наименьшим – цеолитолиты участка Ухта-сар (15,8%). Последние отличаются также наиболее высокими значениями (82%) суммы алевритовых фракций ($0,1-0,01+0,1-1\text{мм}$), наиболее низкими – цеолитолиты участка Камхуд (60,2%). Монтмориллонитизированные породы содержат до 66,2% пелитовой фракции (участок Аргнадем), самые низкие содержания этой фракции отмечаются в соответствующих породах участка Торосгюх (53,2%).

Таблица 2
Гранулярный состав и карбонатность
(средние значения в весовых %)
цеолитолитов и ассоциирующихся с ними пород

Породы	Карбонатность	Номенклатурные фракции (мм)			
		>1	1-0,1	0,1-0,01	< 0,01
Цеолитизированные					
Псаммитовые	1,5	4	45,1	39,2	11,5
Алевритовые	2,5	1	29,3	45,3	23,5
Пелитовые	2,7	0	10,6	29,3	56,8
Монтмориллонитизированные	3,5	0	13,2	30,5	59,2
Смешанного состава	3	1	19,1	30,5	49,5

Наиболее высоким содержанием суммы алевритовых фракций характеризуются монтмориллонитовые породы участка Торосгюх (46,5%), наиболее низким – участка Аргнадем. Породы смешанного типа являются достаточно однородными по гранулярному составу сравнительно с другими типами пород, но все же различия между ними на разных участках имеются. Максимальное содержание пелитовой фракции в этих породах отмечается на участке Кети (47,3%), минимальное (42,1%) – на участке Магараджур. Наибольшие содержания суммы алевритовых фракций в этих породах характерны для участка Цохамарг (56,5%), наименьшие – для участка Кети (52,2%). Что касается фракции $>1\text{мм}$ и карбонатности, то содержания их весьма близки во всех типах пород и на всех участках.

Таблица 3

*Гранулярный состав и карбонатность
(средние значения в весовых %) цеолитолитов
и ассоциирующихся с ними пород отдельных участков*

Участки	Породы	Карбонатность	Номенклатурные фракции (мм)			
			> 1	1-0,1	0,1-0,01	< 0,01
Лернанцк	Цеолитовые	0,2	3	23,4	43,3	30,4
	Смешанные	0,3	0	16,5	36,7	46,5
Аргнадем	Цеолитовые	2,0	2	27,7	40,1	30,9
	Монтмориллонитовые	3,2	0	7,2	26,2	66,2
Торосгюх	Цеолитовые	1,8	2	25,9	46,4	26,1
	Монтмориллонитовые	2,7	0	6,3	40,2	53,5
Црхамарг	Цеолитовые	1,7	1	28,2	51,6	19,0
	Монтмориллонитовые	3,5	0	7,0	34,4	58,6
Камхуд	Цеолитовые	1,8	3	18,0	42,2	36,0
	Монтмориллонитовые	3,2	0	8,2	31,0	60,8
Кети	Смешанные	2,0	0	20,3	34,5	45,1
	Цеолитовые	1,2	1	17,4	58,8	22,7
Арпени	Смешанные	2,1	1	20,0	32,2	47,3
	Цеолитовые	1,5	1	20,4	60,0	18,6
Ухта-сар	Смешанные	2,2	0	19,4	35,2	45,3
	Цеолитовые	1,5	2	25,7	56,3	15,8
Капс	Монтмориллонитовые	2,9	0	6,1	31,2	62,6
	Цеолитовые	1,0	1	20,1	57,3	21,3
Магараджур	Монтмориллонитовые	1,7	0	7,5	30,8	61,7
	Смешанные	2,2	0	26,0	29,2	44,6
	Цеолитовые	1,6	1	19,1	53,3	27,0
	Монтмориллонитовые	2,5	0	6,2	32,4	61,3
	Смешанные	1,4	1	18,1	35,3	42,1

2.3.2. Петрография

Ниже характеризуются наиболее распространенные типы цеолитизированных и монтмориллонитизированных туфов ШГМ, а также ассоциирующиеся с ними породы. В тексте цеолитолиты названы туфами условно, имея в виду их реликтовые признаки. Микроструктурные особенности и минеральный состав описываемых пород приводятся в табл.4.

Литокристалловитрокластические цеолитизированные туфы дацит-риодатитового состава имеют ограниченное распространение и зафиксированы только в районах с.с.Кети и Лернанцк. Эти породы относятся главным образом к псаммитовым разностям. Они состоят из обломков пород (3-5%), представленных андезитами с гиалопилитовой основной массой, реже риодатитами и дацитами с микрофельзитовым базисом, также обломков кристаллов кислого плагиоклаза и кварца (>15%), перлита (1-2%), замещенного опалом, раскристаллизованным по периферическим округлым трещинкам в халцедоновые сферолиты. Витрокласти (5-8%) представлены удлиненными, заметно деформированными обломками пемзы, замещенными вдоль трубчатых пор преимущественно селадонитом, обломками слабо раскристаллизованного кислого вязкого стекла, крупными черепками и неразорвавшимися шариками цеолитизированного бесцветного стекла. В этих шариках по периферии развивается хлорит-селадонитовая оторочка, а центральные части заняты лучистыми агрегатами селадонита. Обломочный материал цементируется связующей массой пепловой структуры. Она обнаруживает следы слабого спекания с образованием прерывистых псевдофлюидальных полос, огибающих обломки плагиоклаза. Распределение полос подчеркивается развитием чешуйчато-волокнистого ярко-зеленого слюдистого вещества. Связующая масса состоит из пепловых осколков и промежуточной стекловатой пыли. Пепловые осколки замещаются игольчатым цеолитом; промежуточная вулканическая пыль преобразована в тонкоагрегатную смесь хлорита, монтмориллонита и магнетита. В виде неправильных пятен и жилок, ориентированных вдоль линий псевдофлюидальности, по породе развивается криптокристаллический кальцит.

Отличительной особенностью спекшихся разностей данного типа туфов (рис.4) является высокое содержание порфиросластиов кис-

лого плагиоклаза, кварца, реже клинопироксена, иногда достигающих в сумме 40% объема породы. Они раздроблены вязкой цементирующей массой. Обломки стекла разнообразны и представлены ярко-бурым тонкочешуйчатым иддингситом, а также характерными рогульчатыми, серповидными или сфероидальными обломками прозрачного стекла, замещенного игольчатыми и призматическими тонкими кристаллами цеолитов.

Витрокласты представлены пемзой с характерными тонкими волосовидными, трубчатыми порами, выполненными хлорит-гидрослюдистым веществом; хлорит развивается также по периферии витрокластов округлой формы, центральная часть которых замещена радиально-лучистым цеолитом. Обломочный материал цементируется сваренными, почти не имеющими линий раздела пемзовыми частичками с различно ориентированными трубчатыми порами. Вдоль них, а также в виде мелких червеобразных выделений развивается яркоокрашенный буровато-зеленый тонкочешуйчатый монтмориллонит. Разновидности с более мелкими частицами отличаются меньшим содержанием обломков кислого плагиоклаза и кварца (10-15%). Для связующей массы характерна спекшаяся пемзовая структура и появление псевдофлюидальности. Вдоль трубчатых пор развиваются гранулы и комочки монтмориллонита.

Кристалловитрокластические цеолитизированные туфы дацит-риодацитового состава развиты преимущественно на средних горизонтах разрезов на участках Кети, Магараджур, Арпени. Сложены порфирокластами кислого плагиоклаза, кварца, клинопироксена и витрокластами перлита, пемзы, скрепленными связующей массой пепловой структуры.

Витрокластические цеолитизированные туфы дацит-риодацитowego состава – наиболее распространенный тип туфов (табл.4). Размерность частиц обычно алевритовая, реже алевропелитовая, пелитовая. Структура реликтовая витрокластическая, кристалловитрокластическая, с пепловой связующей массой. Обломки представлены кислым плагиоклазом и кварцем угловатой формы (5-15% объема породы). Связующая масса сложена серповидными, рогульчатыми осколками кислого вулканического стекла, которые слабо деформированы и местами образуют нечетко выраженные прерывистые полосы, свидетельствующие о процессах слабого спекания пеплового материала. Иногда вдоль этих полос вытягиваются

Таблица 4

**Петрографическая характеристика пирокластических и пирокластически-осадочных пород
Ширакской группы месторождений цеолитолитов**

Пetrографические типы, размерность, текстура и структура	Распространение
Состав дакитовый, риодакитовый	1
Литокристалловитрокластические туфы и игнимбриты, псевфито-псаммитовые, псаммитовые. Структура эвтакситовая, связующая масса - пепловая, состоит из осколков пепла и промежуточной стекловатой пыли; в игнимбритах связующая масса псевдофлюидальная, спекшаяся, без поровых промежутков, реже пемзовая. Чужеродные литокласти - андезиты (3-5%), родственные литокласти - риодакиты, дациты (4-5%). Порфиросласти - олигоклаз-андезин (10 -15%), кварц (5-7%), клинопироксен (до 2%). В игнимбритах сумма порфиросластов возрастает до 40%. Витрокласти - перлит (2-3%), пемза (5-7%), неразорвавшиеся шарки и черепки (3%), кислое вязкое стекло со сферолитовой раскрытияллизацией (1-2%).	Маломощные прослои на средних горизонтах разрезов на участках Кети, Лернанцк
Кристалловитрокластические туфы, псаммитовые, псаммито-апевритовые. Связующая масса пепловая, со следами слабого спекания, состоит из пепловых осколков, скрепленных стекловатой пылью. Порфиросласти - олигоклаз-андезин (25%), кварц (8-10%), клинопироксен (2-3%). Витрокласти - пемза (5%), перлит (3-4%), черепки кислого стекла (10-12%).	Пласти мощностью до 3-7 м на средних горизонтах разрезов на участках Кети, Магараджур, Арпени
Витрокластические туфы, алеврито-пелитовые, пелитовые. Связующая масса пепловая, следы слабой деформации и спекания пепловых частиц. Порфиросласти - андезин (до 5%), кварц (до 5%), клинопироксен (до 1%). Витрокласти - пемза (до 1%), серповидные осколки и черепки кислого стекла (2-3%).	Наиболее распространенный тип, развит на всех горизонтах продуктивной толщи, особенно характерен для участков Кети, Торосно, Магараджур
Состав риолитовый	
Литокристалловитрокластические туфы и игнимбриты, псевфито-псаммитовые, псаммитовые. Структура эвтакситовая, связующая масса имеет характер цемента выполнения. Структура ее реликтовая, пепловая; сложена осколками пепла и промежуточным микрофельзитовым агрегатом с "глазками" и жилками вторичного кварца. В игнимбритах связующая масса псевдофлюидальная, спекшаяся с кулисообразно-четковидным расположением светлоокрашенных полос. Чужеродные литокласти - андезиты (5-6%), родственные литокласти - риолиты, риодакиты (15%). Порфиросласти - кварц (50%), олигоклаз (15%), биотит (2-5%), клинопироксен (до 3%). Витрокласти - пемза (4-5%), перлит (5-5%), вязкое кислое стекло со сферолитовой раскрытияллизацией (5-6%).	Значительное количество пластов фиксируется в разрезе на участке Аргнадем; спекшиеся разности образуют маломощные слои в средней части разреза на участке Арпени

Продолжение таблицы 4

1	2
Кристалловитрокластические туфы, псаммитовые, алевритовые, пелитовые. Связующая масса - реликтовая пепловая, нередко со следами спекания. Сложена субпараллельно ориентированными частицами пепла и промежуточным микрофельзитовым агрегатом. Порфиокласты - кварц (10%), олигоклаз (5%), биотит (2-3%). Витрокласты - пемза (5%), серповидные осколки и черепки кислого стекла (5%).	Псаммитовые разности широко распространены, особенно в разрезе уч. Лернанцк; пелитовые разности встречаются значительно реже; установлены на уч. Кети, Магараджур, Арпени в виде мало- мощных прослоев на верхних горизонтах разрезов
Витрокластические туфы, алевритовые, пелитовые. Связующая масса реликтовая, пепловая. Сложена пепловыми осколками и промежуточным микрофельзитовым агрегатом. Порфиокласты - кварц (2-3%), олигоклаз (1-2%), биотит (до 2%). Витрокласты - единичные обломки пемзы (до 1%).	Встречаются на всех участках, но более всего - на участках Цхамарг, Лернанцк, образуя пласти мощностью 3-5 м на нижних и средних горизонтах продуктивной толщи
Туфопесчники, туфоалевролиты, туфоаргиллиты. Структура обломочная, тип цементации базальный. Цемент - тонкоагрегатная смесь хлорита, гидрослюды, карбоната при участии пеплового материала. Обломки пород - андезиты, риодакиты, дациты, обломки и целые раковинки фораминифер. Кристаллокласты - плагиоклаз, кварц, клинопироксен. Витрокласты - пемза, черепки кислого стекла.	Развиты на всех участках, переслаиваясь с пирокластическим материалом. Конгломераты и гравелиты залегают обычно в основании изученных разрезов
Глинистые породы	
Монтмориллонитовые глины алевропелитовые. Первичная пепловая структура сохраняется редко.	Пространственно и генетически тесно связаны с цеолитовыми породами, образуя прослои 0,2-5 м над пластами туфов. Отмечаются фациальные переходы (уч. Цхамарг)
Аргиллиты. Структура метапелитовая.	Образуют маломощные прослои в кровле ритмопачек, слагающих в р-не с. с. Лернанцк, Кети, Аргнадем, Торосюх основание разреза ширакской свиты

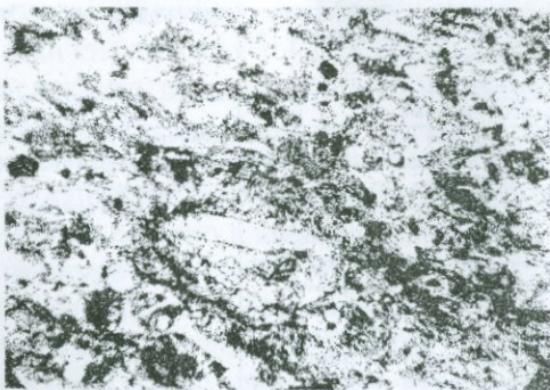


Рис.4. Цеолитизированный спекшийся туф дакитового состава.

Структура реликтовая литокристалловитрокластическая, текстура псевдофлюидальная. Темные - деформированные обломки измененной пемзы. Ув.3х7.

мелкие обломки пемзы с затащенными рваными краями. Пемза нередко замещается ярко-зеленым глинистым агрегатом. Отмечены редкие крупночешуйчатые новообразования селадонита волокнистого строения. Контакты пепловых частиц в связующей массе четкие и подчеркиваются тонкоагрегатной каемкой монтмориллонита. Промежутки между пепловыми частицами заняты тонкой стекловатой пылью, замещенной точечными агрегатами монтмориллонита и рудной сырью. Для пепловых осколков характерна раскристаллизация с образованием игольчатых, радиально-лучистых, тонко-волокнистых, аксиалитовых агрегатов цеолита. Причем степень кристалличности цеолитовых агрегатов коррелируется с размерами пепловых частиц: чем они крупнее, тем более крупнозернистые агрегаты в них развиваются, доходя до призматических.

Среди витрокластики отмечаются редкие неправильно-округлые обломки стекла, которые иногда замещаются халцедоном. Нередко порода пересекается тонкими жилками мелкокристаллического кварца. На фоне тонкообломочной связующей массы выделяются сравнительно крупные обломки бурого кислого вулканического стекла, раскристаллизованного в криптофельзитовый агрегат, а также крупные черепки и округлые пузырьки бесцветного стекла, замещенного хорошо образованными призматическими кристалликами цеолита и радиально-лучистыми агрегатами пренита (рис.7). Характер этих агрегатов и наличие мелких друз указывает на рост их в свободной полости. В породе отмечаются единичные раковинки фораминифер, выполненные криптозернистым кальцитом.

Связующая масса представлена недеформированными пепловыми частицами, промежутки между которыми заняты смесью тонкодисперсного зеленоватого монтмориллонита и магнетитовой сырью. Пепловый материал полностью замещен тонковолокнистым цеолитом.

Литокристалловитрокластические цеолитизированные туфы и игнimbриты риолитового состава образуют значительные концентрации в разрезе участка Аргнадем. Обломки слагают в них 70-75% объема породы, поэтому связующая масса имеет в этих туфах характер цемента выполнения. Обломки пород представлены андезитами, риодацитами с гиалопилитовой или микрофельзитовой основной массой. Обломки кристаллов слабо отсортированы по размеру и резко преобладают над прочими обломками. Они имеют

угловатый облик и представлены кварцем, кислым плагиоклазом, редкими чешуйками биотита. Витрокласты представлены буровато-желтым вулканическим стеклом, местами однородным изотропным, местами с четкой пемзовидной текстурой. В последнем случае текстура подчеркивается развитием вдоль трубчатых пор волокнистого, тонкослоистого монтмориллонита. Промежуточная масса представляет собой крипто-микрофельзитовый агрегат, сложенный смесью кварц-полевошпатового материала с криптозернистым монтмориллонитом. Этот агрегат местами перекристаллизован, что приводит к образованию крупно-среднечешуйчатых скоплений голубовато-зеленого селадонита.

Спекшиеся разности характеризуются псаммитовой размерностью, реликтовой кристалловитрокластической структурой и псевдофлюидальной текстурой. Чаще встречаются в районе с. Арпени, где образуют маломощные прослои в средней части разрезаrudовмещающей толщи. Обломки кристаллов составляют 10-15% объема породы и представлены кварцем и кислым плагиоклазом. Связующая масса состоит из плотно спекшихся и деформированных пепловых частиц, замещенных изотропным цеолитом. Вследствие спекания эта масса приобретает полосчатое, псевдофлюидальное сложение. Промежутки между цеолитизированными пепловыми обломками занимает криптоволокнистый монтмориллонитовый агрегат. Для породы характерно наличие округлых участков, кулисообразно распределенных вдоль линий псевдофлюидальности. Это изотропные, светлоокрашенные пятна, без резких контуров, сливающиеся с криптоволокнистой массой. При больших увеличениях видно, что они полностью сложены изотропным цеолитом (рис. 7). Местами эти участки напоминают обломки перлитов, местами – скопления сравнительно крупных пепловых цеолитизированных частиц.

Кристалловитрокластические цеолитизированные туфы риолитового состава характеризуются псаммитовой, реже алеврито-пелитовой размерностью и зафиксированы в районах с.с. Кети, Магараждур, Арпени и Лернанцк. Они сложены неправильно расположенным обломками кварца и кислого плагиоклаза, составляющих в сумме около 10-15% объема породы. Обломки сцеплены пепловой связующей массой, которая обычно имеет сланцеватую структуру, сложена субпараллельно ориентированными тонкими

пепловыми частицами серповидной и рогульчатой формы, а также промежуточным криптоволокнистым монтмориллонитом. Некоторые участки перекристаллизации характеризуются разрастанием и укрупнением волокнистых агрегатов слюдистого минерала буро-вато-зеленого цвета с высоким двупреломлением. В псаммитовых разностях промежуточная вулканическая пыль нередко раскристаллизована в микрофельзитовый кварц-полевошпатовый агрегат и отмечаются неправильные пятна и "глазки" вторичного кварца, а также хорошо развитые чешуйки буро-вато-зеленой гидрослюды (рис.5).



Рис.5. Цеолитизированный пепловый туф риолитового состава алевропелитовой размерности (ув.9х7).
Видны волокнисто-войлочные агрегаты цеолитов, замещающие пепловые частицы.

Витрокластические цеолитизированные туфы риолитового состава встречаются на всех участках ШГМ, особенно Цохамарг и Лернанцик. Структуры реликтовые витрокластические, реже кристалловитрокластические. Размерность частиц алевритовая, реже пелитовая и псаммитовая. В алевритовых кристаллокластических туфах обломки составляют 5-10% объема породы, они представлены кислым плагиоклазом, кварцем, реже биотитом; отмечаются единичные обломки монтмориллонитизированной пемзы с густым налетом гидроокислов железа. Часто эти обломки, особенно биотит, деформированы и субпараллельно переориентированы. Обломки

погружены в стекловатую массу, которая нередко полностью перекристаллизована в микропойкилитовый, криптофельзитовый агрегат, характеризующийся наличием мелких зерен вторичного кварца, единичных вростков удлиненных микролитов плагиоклаза, разрозненных стяжений глинистого вещества, сферолитов или радиально-лучистых образований слюдистого минерала; в виде неправильных пятнистых участков развиваются вторичный карбонат и чешуйки монтмориллонита. Нередко обломки скрепляются стекловатой массой, замещенной монтмориллонитом в виде волокнистых агрегатов, располагающихся взаимно параллельно, что придает ей лепидобластовый сланцеватый облик. В этой массе отмечаются участки перекристаллизации, сложенные крупноволокнистыми агрегатами селадонита, ориентировка которых также подчиняется общей сланцеватости породы. Вдоль сланцеватости наблюдаются тонкие прожилки опакового железистого вещества. В породах с отчетливо выраженной реликтовой пепловой структурой частицы пепла нацело замещены тончайшими игольчатыми агрегатами цеолитов, а промежуточная стекловатая пыль полностью преобразована в тонковолокнистый монтмориллонитовый агрегат. В разностях со слабо выраженной реликтовой пепловой структурой связующая масса нередко преобразована в мозаично гаснущий криптофельзитовый кварц-полевошпатовый агрегат в смеси с монтмориллонитом, вторичным карбонатом, цеолитом и слюдистым минералом.

Глинистые породы. Различаются два типа глинистых пород: монтмориллонитовые глины и аргиллиты. Последние обычно в виде маломощных прослоев встречаются в кровле ритмопачек, слагающих на некоторых участках (в районах с.с.Лернанцк, Кети, Аргнадем, Торосгюх, Цохамарг) основание разреза среднеэоценовой вулканогенно-осадочной формации. Генетически они не связаны с цеолитовыми туфами и поэтому интереса для данной работы не представляют.

Монтмориллонитовые глины распространены в окрестностях с.с.Цохамарг, Аргнадем, Торосгюх, в районе г.Камхуд. Образуют прослои или пропластки, мощностью 0,2-5м, которые часто залегают ниже пластов цеолитизированных туфов, реже над ними. В некоторых пунктах, в частности, в районе села Цохамарг, монтмориллонитовые глины в разрезе и фационально замещаются цеоли-

тизированными туфами пелитовой, реже алевритовой размерности. Часто в одном и том же образце монтмориллонит встречается совместно с клиноптилолитом и морденитом. Таким образом, тесная пространственная и генетическая связь монтмориллонитовых глин и цеолитовых туфов не вызывает сомнения. В описываемых монтмориллонитовых глинах первичный структурно-текстурный рисунок туфов, как правило, не сохранился. Отчетливо выраженные реликтовые пепловые структуры отмечены только в глинах района с. Цохамарг (рис.6). Порода обычно сложена тонкодисперсным криптокристаллическим веществом, на фоне которого рассеяны мелкие округлые стяжения полупрозрачного опакового материала. Характерно также наличие в глинистой основе тонкочешуйчатого агрегатно-поляризующего карбоната и рудной сыпи. Редко встречаются угловатые осколки вулканического стекла, обломки пелитизированной пемзы и сравнительно свежего андезита.

Изложенное позволяет заключить, что петрографический состав туфов ШГМ варьирует в узких пределах – от дацит-риодацитового до риолитового. Эти разности обычно чередуются в разрезах; на участках Кети, Торосгюх, Капс и Магараджур дацитовые в риодацитовые туфы преобладают. В целом намечается приуроченность риолитовых туфов в средним горизонтам разрезов и смена их по вертикали дацитовыми. В отдельных случаях, однако, пелитовые разности риолитовых туфов устанавливаются и на верхних горизонтах разрезов (участки Кети, Магараджур, Лернанцк, Арпени), где вновь сменяются дацитовыми разностями. Таким образом, при наблюдаемой многократной смене состава извержений выдерживается антидромная последовательность. Такие соотношения скорее указывают на существование одновременно действующих отдельных вулканических жерл, поставлявших на поверхность в различной степени дифференцированный эксплозивный материал с завершающими выбросами пирокластики дацитового состава.

Общими для всех изученных туфов признаками являются преобладание алевритовых разностей, высокое содержание фрагментов газонасыщенного вулканического стекла, наличие неизмененных свежих порфирокластов и редкая встречаемость чужеродных обломков, устанавливаемых лишь в игнимбратах. Риолитовые туфы существенно отличаются от дацит-риодацитовых базокварцевым составом связующей массы и раскристаллизацией промежуточной



Рис.6. Монтмориллонитовые глины с реликтовой витрокластической структурой (ув.x72). Темное – рудная сыпь.

стекловатой пыли в криpto-микрофельзитовый, местами пойкилитовый кварц-полевопатовый агрегат, несколько затушевывающий первичную пепловую структуру. Это особенно характерно для спекшихся разностей и указывает на процесс медленного охлаждения вязкого риолитового стекла в пепловом потоке.

Изученные породы относятся к “туфам пепловых потоков” по [72] и разделяются на два генетических типа: 1) туфы, сложенные “пеплом течения” (литокристалловитрокластические псаммитовые разности и игнимбриты) и 2) туфы, сложенные “пеплом выпадения” (кристалловитрокластические алевритовые и пелитовые разности). Образование их связывается с эксплозиями вспученной стекловатой магмы риодацит-риолитового состава, которая благодаря сильной газонасыщенности изначально характеризовалась неоднородностью различных струй и фрагментов стекла и различным характером распределения газовой фазы [72]. Первый генетический тип имеет в пределах Ширацкого блока ограниченное распространение и отвечает фациям, расположенным вблизи вулканического центра или связанным с наиболее мощными эксплозивными явлениями, которые приходятся на средний этап формирования ширацкой свиты. Механизм их образования предполагает сохранение тепла и летучих в потоке и переход пепловых частиц в пластичное состояние со свариванием их контактов. Второй генетический тип резко преобладает и отвечает наиболее удаленным от источника извержений фациям или фиксирует сравнительно

слабые эксплозии, ритмично проявляющиеся на всем длительном этапе формирования ширакской свиты. Материал, из которого состоят эти туфы, испытал сильное охлаждение и дегазацию в момент извержения и осаждался в виде самостоятельных прослоев или смешивался с терригенным материалом.

Переходя к рассмотрению поздних преобразований описываемых туфов, отметим, что они проявлены во всех разностях и практически не нарушают их первичного структурного облика, т.е. замещение и последующая кристаллизация новых минералов происходят без заметного нарушения границ обломков. Вторичное минералообразование имеет избирательный характер и наложено почти исключительно на витрокластику — метастабильную стекловатую фазу, обладающую исходными различиями состава. Выделяются следующие ее типы.

I. Пепловые осколки и черепки, перлитовые обломки отвечают вспученному пузыристому стеклу, обогащенному кремнеземом, щелочами и летучими, в частности, водой. В дакитовых и риодацитовых туфах они преимущественно замещаются клиноптилолитом или морденитом, в риолитовых туфах — главным образом морденитом.

II. Обломки пемзы и пенистого стекла, так же как и промежуточная стекловатая пыль в связующей массе, имеют более основной состав и замещаются крипто-тонковолокнистым монтмориллонитом или его тонкоагрегатной смесью с другими минералами. Это особенно выражено в дакитовых и риодацитовых туфах.

III. Обломки вязкого стекла, часто встречающиеся в риолитовых туфах, практически лишены пор и обнаруживают сферолитовую раскристаллизацию в агрегаты халцедона.

Морфология и последовательные стадии формирования аутогенных минералов иллюстрируются зарисовками (рис.7). Прослеживаются по крайней мере две стадии преобразования первичного материала туфов.

На I стадии образуется каемка криптокристаллических, тонкоигольчатых, реже аксиолитовых агрегатов клиноптилолита (морденита), ориентированных перпендикулярно к стенкам пепловых осколков; иногда они прорастают осколки нас kvозь. Одновременно промежуточная стекловатая пыль и пемза вдоль тонких волосовидных пор замещаются тонкоагрегатным криптокристаллическим монтмориллонитом, образующим также четкие каемки по внешним

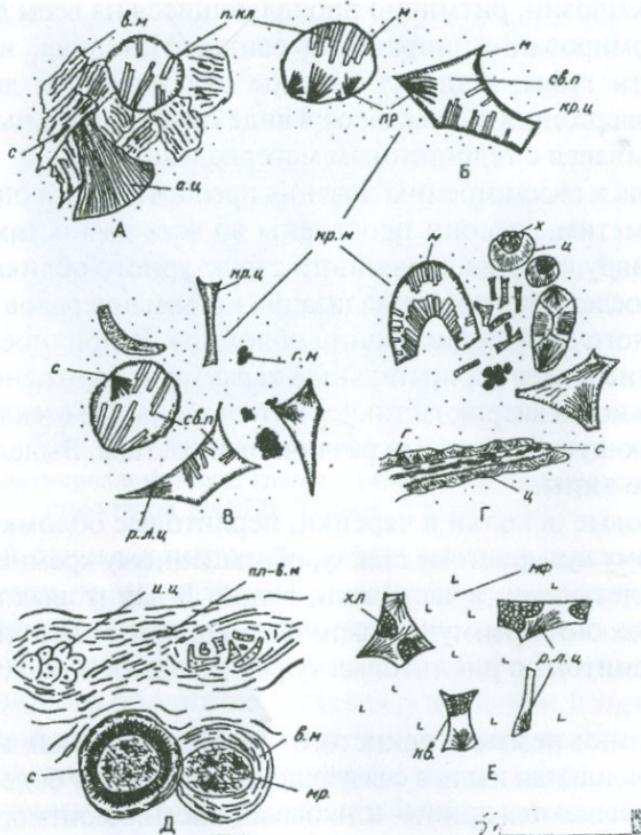


Рис.7. Морфология новообразованных минералов и характер замещения в различных типах туфов Ширакской группы месторождений.

А – Литокристалловитрокластический туф дакитового состава псаммитовой размерности. Б – Кристалловитрокластический туф дакитового состава псаммитовой размерности. В – Кристалловитрокластический туф дакитового состава алевритовой размерности. Г – Витрокластический туф дакитового состава алевритовой размерности. Д – Литокристалло-витрокластический туф риолитового состава псефито-псаммитовой размерности. Е – Витрокластический туф риолитового состава алевритовой размерности.

Сокращения: кр.м. – криптокристаллический монтмориллонит – в связующей массе; в.м. – волокнистый монтмориллонит по трубчатым порам в обломках пемзы; м – кайма монтмориллонита вокруг пепловых обломков; г.м. – глобулы монтмориллонита-II; х. – хлорит; г. – гидрослюдя; с. – селадонит; п.кл. – призматический клиноптилолит – II; кр.ц.-криптокристаллический цеолит-I; р.л.ц. – агрегаты радиально-лучистого цеолита; а.ц. – аксиолиты цеолита; мр. -морденит, хл. – сферолитовые агрегаты халцедона; кв. -кварц; мф. – микрофельзитовый агрегат связующей массы; св.п. – свободная полость.

контактам витрокластов (рис.7,А,Б,Г). Этот процесс отражает сравнительно раннюю стадию кристаллизации и одновременное возникновение на различных субстратах множества кристаллических центров. Для пелитовых разностей туфов она оказывается единственной. На II стадии кристаллизации после растворения первичного стекла происходит рост кристаллов новых минералов в свободной полости и формируются сложные псевдоморфозы по витрокластам. В крупных черепках стекла и в его нераспавшихся шариках за каймой тонковолокнистого цеолита-І следуют хорошо образованные призматические кристаллы и тонкие друзы клиноптилолита-ІІ (рис.7,А,Б,В); из отдельных точек на стенках обломков разрастаются его радиально-лучистые агрегаты (рис.7,В,Г). За счет поступления по контактам обломков новых порций вещества из поровых растворов образуются также характерные агрегаты пренита и селадонита (рис.7,Б,В,Г); в риолитовых туфах развиваются полу сфера халцедона и кварца, промежутки которых заняты цеолитовым агрегатом (рис.7,Е). В неоднородных, параллельно-полосчатых фрагментах пемзы по различным струям стекла образуются цеолиты, селадонит и монтмориллонит (рис.7,А,Г). В перлитовых обломках внутренние зоны “луковиц” замещаются цеолитом или опалом, а по периферии, вдоль округлых трещин, развиваются агрегаты селадонита или халцедона, ассоциирующиеся с опалом (рис.7,Д). В риолитовых игнимбратах вдоль полос псевдофлюидальности развивается пластинчато-волокнистый высокодувупреломляющий монтмориллонит, реже иддингсит; заключенные в этих полосах четковидно-ориентированные светлые округлые включения и фрагменты пузыристого стекла замещаются изотропным цеолитом (по-видимому, анальцином) (рис.7,Д). В связующей массе дацитовых и риодацитовых туфов на II стадии за счет перекристаллизации формируются комочки и глобули сферолитового монтмориллонита, крупночешуйчатые агрегаты селадонита и зонально-концентрические выделения хлорита или гидрослюды, а также мелкокристаллический кальцит. В связующей массе риолитовых туфов развивается вторичное окварцевание с разрастанием “глазков” и жилок кварца и кальцита.

Установленные две стадии преобразования изученных туфов можно отнести соответственно к диагенетической и начальной катагенетической. Для первой из них характерна начальная слабая

индивидуализация новообразованных минералов; вторая является стадией прогрессивной кристаллизации и возникновения новых фаз, связанных с сохранением активности кремнезема, K_2O , MgO и CaO в поровых растворах.

В заключение укажем на характерные парагенетические ассоциации новообразованных минералов: для дацитовых и риодацитовых туфов – клиноптиолит + монтмориллонит + гидрослюдя (селадонит) + хлорит + пренит + морденит + анальцим + кварц + кристобалит + кальцит; для риолитовых туфов – морденит + монтмориллонит + гидрослюдя (селадонит, иддингсит) + опал (халцедон) + клиноптиолит ± анальцим + кварц + кристобалит ± кальцит.

2.3.3. Минералогия

Минералы в цеолитолитах ШГМ генетически неоднородны: выделяются седиментационные, диагенетические и ортомагматогенные группы. К седиментационным относятся хемогенные или органогенные минералы, образовавшиеся в стадию седиментации и в последующем сохранившие присущие им признаки; к диагенетическим отнесены минералы, формирование которых начинается в стадию седиментации и завершается в диагенезе – раннем катагенезе; ортомагматогенными авторы называют минералы, занесенные в бассейн в составе пирокластического материала и не подвергшиеся здесь сколько-нибудь заметному изменению. В особую группу следует выделить минералы гидротермального происхождения, которые образуются в результате воздействия ювенильных растворов на литифицированные осадки. Гидротермальный процесс приводит к образованию как чужеродных для рассматриваемых цеолитовых фаций парагенезов (аметист, кристаллический кварц и кальцит, агат), так и родственных, в том числе цеолитовых. К седиментационным минералам относятся опал и кальцит, к диагенетическим – цеолиты, монтмориллонит, хлорит, пренит, селадонит, иддингсит, гидрослюдя 1M, целестин, барит, халцедон, кристобалит, пирит, гидроокислы железа, к ортомагматогенным – плагиоклазы, кварц, авгит, гиперстен, амфиболы, биотит, апатит, циркон, магнетит, ильменит + хромит, вулканическое стекло. Содержание тяжелой фракции колеблется в пределах 0,08-2,55% объема породы. Наи-

более распространенными минералами этой фракции являются пироксены (0,5-3%), амфиболы (0-1%), биотит (0-1%), апатит (0-0,5%), циркон (0,1-1%), магнетит (5-70%), ильменит + хромит (2-10%), пирит (0-5%), барит + целестин (0-1%), гидроокислы железа (20-80%). В составе легкой фракции встречаются изменившиеся вулканические стекла и обломки пород (70-100%), глинистые минералы (6-80%), плагиоклазы (5-10%), кварц (0-6%), биотит (0-3%) опал + халцедон (1-5%), хлорит (0-1%), неизмененные вулканические стекла и обломки пород (0-10%).

Ниже приводятся основные характеристики минералов цеолитовой группы. Отметим, что данные гранулометрии, петрографии и минералогии указывают на концентрацию их в основном в алевритовой фракции. По данным В.И.Сай и соавторов [73], на Сокирницком месторождении (Закарпатье) породы алевритовой размерности содержат 65-96%, пелитовой – 30-70%, псаммитовой – 30-70% клиноптилолита, причем в последних содержание клиноптилолита от кровли к подошве пласта уменьшается, а в пелитовых – возрастает. Примерно такие же соотношения фракций отмечаются и для изученных цеолитолитов (табл.2-10).

Клиноптилолит является наиболее распространенным минералом. На рентгенограммах фиксируются характерные для этого минерала

интенсивные рефлексы с $d_{(020)} = 8,9-9,0 \text{ \AA}^\circ$; $d_{(002)} = 7,97 \text{ \AA}^\circ$; $d_{(132)} = 3,96-3,97 \text{ \AA}^\circ$, $d_{(044)} = 2,98 \text{ \AA}^\circ$ и другие (табл.5). На этих рентгенограммах фиксируются также монтмориллонитовые, морденитовые и кристобалитовые рефлексы. Кривые нагревания (рис.8) характеризуются наличием одного широкого эндотермического пика с максимумом в пределах 120-160°C, связанного с выделением низкотемпературной воды. На некоторых термограммах фиксируется слабый эндоэффект при 730-800°C, очевидно вызванный деформацией структуры клиноптилолита. На электронномикроскопических снимках фиксируются частицы двух морфологических типов – удлиненные шиповидные и чешуйчатые изометричные (рис.9). Содержание клиноптилолита достигает 70-80% объема пород. Особенности химического состава клиноптилопитовых пород ШГМ рассмотрены в следующем разделе.

Морденит является породообразующим минералом и после кли-

Таблица 5

*Результаты рентгеновского анализа алевритовой
фракции клиноптиолитовых пород*

Капс				Цхамарг		Аргнадем				Кети			
обр.1		обр.2		обр.5		обр.5		обр.1		обр.1		обр.2	
1	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	15,5	2	13,5	2	13,2	2	13,5	7	9,0	7	8,9	1	14,6
2	13,5	5	9,01	5	9,0	6	9,0	4	7,97	4	7,97	8	9,0
2	12,0	5	7,97	5	6,53	4	7,97	3	7,09	3	6,73	5	7,97
3	10,0	4	6,55	3	6,35	1	6,73	3	5,23	3	6,59	3	6,68
6	9,0	1	6,06	2	6,02	3	6,60	2	5,10	3	5,26	3	6,53
3	8,5	2	5,81	3	5,79	2	5,24	3	4,68	4	5,08	2	5,51
4	7,97	4	4,52	5	4,49	1	5,10	3	4,51	4	4,64	4	5,21
3	6,60	1	4,4	5	4,23	2	4,65	3	4,24	3	4,36	4	5,05
2	5,80	3	4,25	1	4,13	3	4,52	5	4,04	2	4,25	4	4,63
2	5,26	6	3,97	6	3,97	1	4,36	10	3,96	10	3,96	3	4,32
2	4,69	3	3,83	3	3,81	4	4,24	4	3,46	1	3,70	3	4,25
3	4,52	3	3,75	3	3,76	5	3,97	4	3,39	2	3,54	8	3,96
4	4,25	10	3,48	1	3,62	3	3,78	5	3,33	5	3,42	2	3,75
6	3,97	6	3,38	8	3,46	5	3,46	4	3,20	4	3,39	2	3,65
3	3,76	9	3,34	6	3,38	6	3,38	7	3,17	6	3,34	3	3,53
7	3,38	1	3,27	10	3,34	10	3,34	2	3,11	3	3,22	4	3,40
10	3,35	7	3,22	7	3,21	4	3,22	4	2,978	5	3,17	7	3,32
4	3,22	3	2,98	1	3,08	1	3,10	2	2,937	3	3,12	3	3,21
3	2,98	4	2,892	5	2,88	3	2,98	2	2,792	6	2,98	4	3,15
2	2,88	2	2,580	3	2,511	2	2,90			4	2,79	3	3,11
2	2,58	2	2,515	3	2,453	1	2,87			3	2,73	7	2,98
2	2,46	2	2,455	3	2,280	2	2,58			1	2,67	4	2,785
2	2,28	1	2,277	3	2,035	2	2,521			1	2,57	1	2,509
2	2,126	1	2,168	3	2,013	2	2,453			2	2,53	3	2,526
3	1,817	1	2,126	3	1,876	2	2,280			2	2,45	3	2,415
2	1,542	1	2,035	4	1,816	1	2,236			2	2,42	1	2,339
	2	1,948	4	1,542	2	2,126					2	1,055	
	2	1,876			3	1,817							
	2	1,818			2	1,542							
	2	1,790											
	2	1,542											

ноктиолита наиболее распространенным. Особенno характерен он для цеолитолитов участков Магараджур и Арпени. Содержание его достигает здесь 70-80% объема пород. На рентгенограммах

(табл.6) фиксируется серия рефлексов с $d_{(110)} = 13,5 \text{ \AA}$, $d_{(200)} = 9,02 \text{ \AA}$,

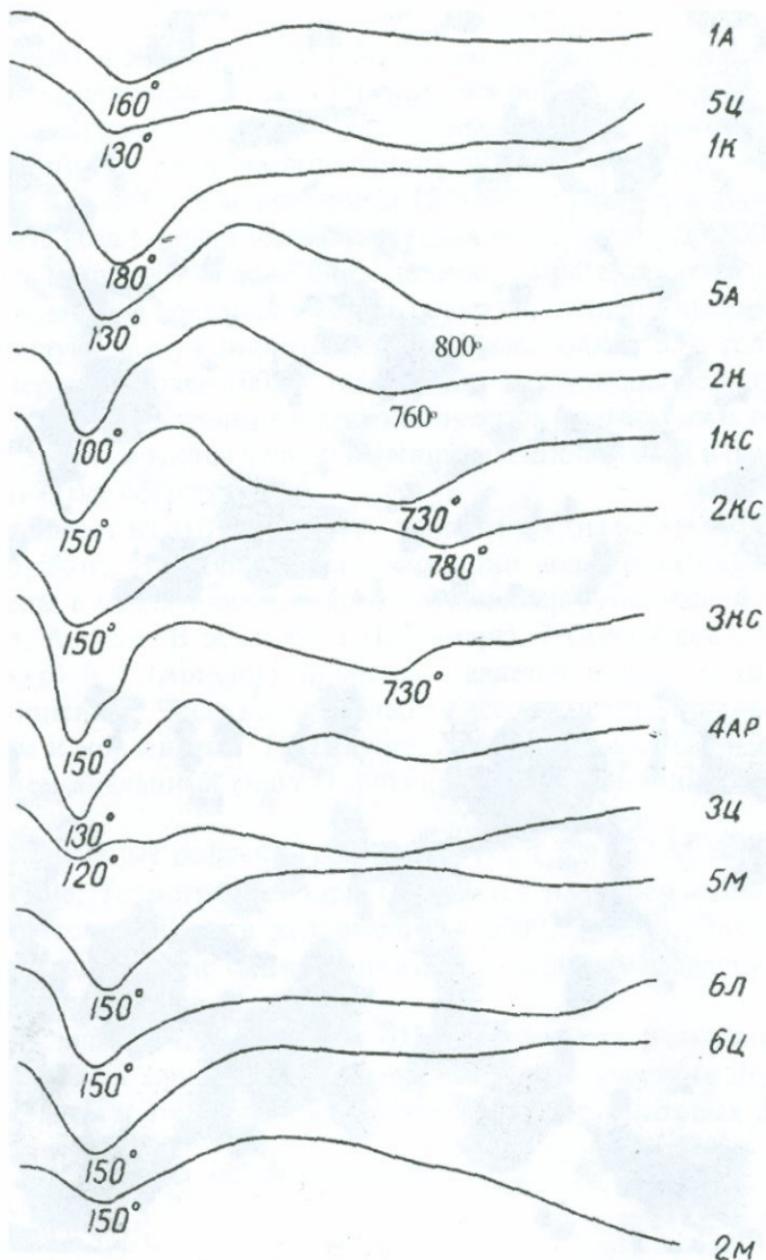


Рис.8. Термограммы клиноптиловитовых
(1кс, 5а, 2к, 1к, 5ц, 1А) и пород смешанного состава

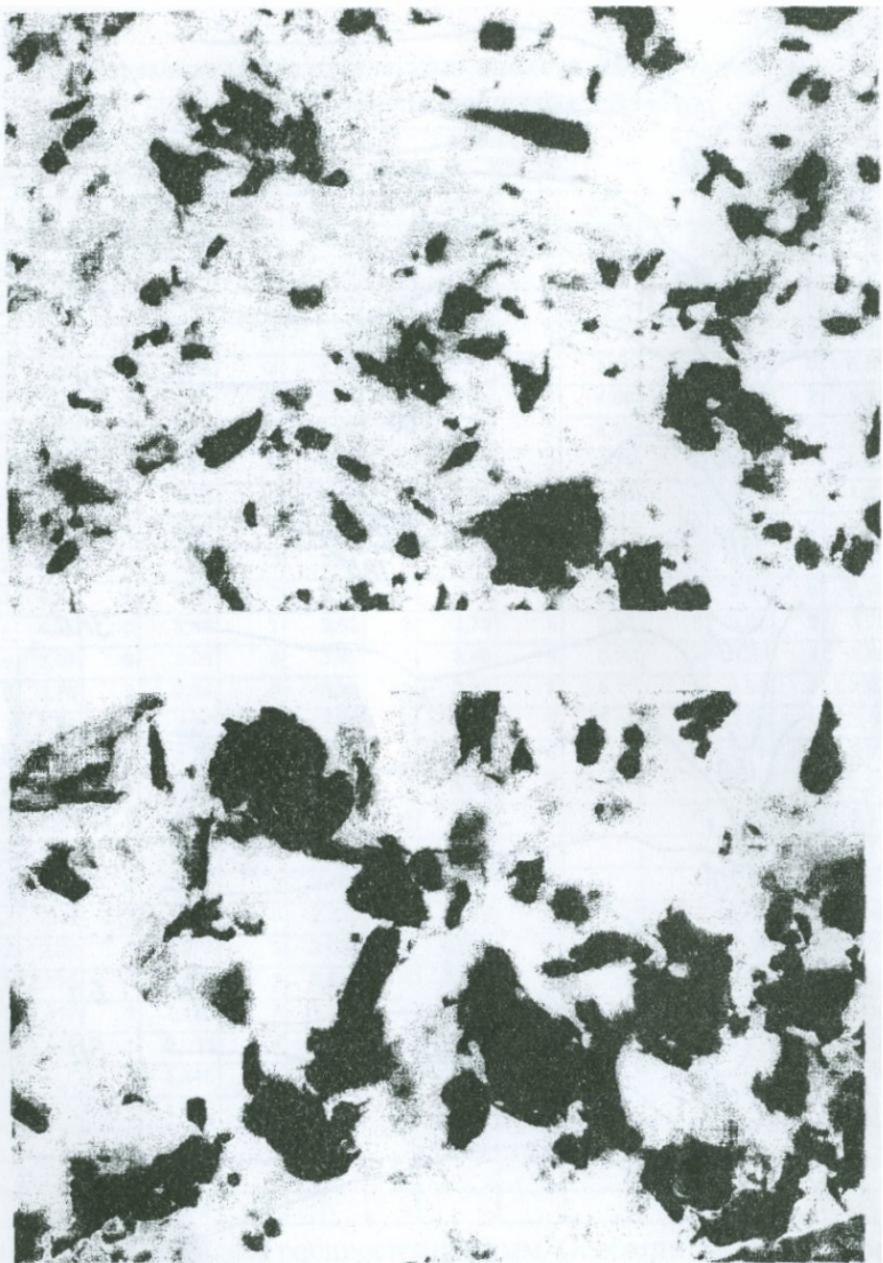


Рис.9. Электронномикроскопические снимки суспензий клиноптилолитовых и пород смешанного состава (внизу)

$d_{(330)}=4,51-4,52 \text{ \AA}^\circ$, $d_{(150)}=3,97-3,98 \text{ \AA}^\circ$. Дегидратация морденита проходит непрерывно. Для термограмм образцов с породообразующим морденитом (рис.10) характерно наличие одного, умеренно выраженного, низкотемпературного эндотермического пика в пределах 100-250°C, с максимумом 150-200°C. При этом теряется до 15-20% веса (очевидно, значительная часть воды). До 800°C морденит сохраняет способность полностью регенерировать воду и стабильность кристаллической решетки, обнаруживая высокую (большую, чем у клиноптилолита) термостойкость. И только при температуре более 1000°C происходит разрушение решетки морденита. На электронномикроскопических снимках этих образцов (рис.2) фиксируются чешуйки неопределенной формы и шестовато-игольчатые образования.

Анальцим на ШГМ является третьим по значению цеолитовым минералом. Наибольшие концентрации анальцима (50-60%) отмечены в цеолитолитах района с.с.Цохамарг, Аргнадем, Магараджур, Арпени. В образцах 1 (Цохамарг), 2 (Аргнадем), 5 (Магараджур) и 6 (Арпени) анальцим является одним из основных компонентов. Чаще всего анальцим ассоциируется с клиноптилитом и морденитом. На рентгенограммах с значительным содержанием анальцима (табл.7) фиксируются средней интенсивности

и интенсивные рефлексы с $d_{(211)}=5,60 \text{ \AA}^\circ$, $d_{(400)}=3,42 \text{ \AA}^\circ$, $d_{(332)}=2,92 \text{ \AA}^\circ$ и другие. Термограммы характеризуются наличием одного эндотермического пика в интервале 200-300°C (рис.8). Электронномикроскопические снимки аналогичны снимкам морденитовых и клиноптилитовых пород.

Филлипсит в цеолитолитах ШГМ встречается редко и как второстепенная примесь. Он зафиксирован на участках Лернанцк, Аргнадем и Ухта-сар в клиноптилит-морденитовых породах.

Диагностируется по отражениям с $d_{(020)}=7,1-7,2 \text{ \AA}^\circ$, $d_{(131)}=4,1 \text{ \AA}^\circ$, $d_{(024)}=3,1-3,2 \text{ \AA}^\circ$.

Таблица 6

*Результаты рентгеновского анализа алевритовой фракции
морденитовых пород*

Магараджур								Торосгюх		Арпени		Лернанцк	
обр.1		обр.4		обр.6		обр.9		обр.1		обр.3		обр.9	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
6	13,5	6	13,5	6	13,5	6	13,5	6	13,5	6	13,5	6	13,5
4	9,02	6	9,02	6	9,02	6	9,02	6	9,02	1	12,1	5	9,02
4	6,51	1	7,9	2	7,14	3	6,55	3	6,53	2	10,2	5	5,60
3	5,72	1	6,72	2	5,21	2	5,78	2	5,78	6	9,02	2	4,82
4	4,51	2	6,53	2	5,08	6	4,52	5	4,51	4	6,55	5	4,51
6	4,25	2	5,21	5	4,51	5	4,25	5	4,25	2	6,31	5	4,25
6	3,97	2	5,08	4	4,23	6	3,98	6	3,97	2	5,75	6	3,98
5	3,74	2	4,65	7	3,98	3	3,78	4	3,78	3	5,57	2	3,78
2	3,60	6	4,51	3	3,76	6	3,48	2	3,61	2	4,82	6	3,43
6	3,46	3	4,23	4	3,46	10	3,34	6	3,46	5	4,51	10	3,34
10	3,34	5	3,98	10	3,34	6	3,22	10	3,34	6	4,25	3	3,22
7	3,20	1	3,75	4	3,22	3	2,996	7	3,21	1	4,13	1	3,08
1	3,08	4	3,46	4	2,99	3	2,897	2	3,08	6	3,97	1	2,997
4	2,98	3	3,39	3	2,89	2	2,763	3	2,997	2	3,74	4	2,920
4	2,88	10	3,34	2	2,79	3	2,574	4	2,897	2	3,69	2	2,681
2	2,75	3	3,22	2	2,570	2	2,521	2	2,598	2	3,61	2	2,574
2	2,598	1	2,99	2	2,45	3	2,455	3	2,570	6	3,46	1	2,498
3	2,570	2	2,88	2	2,277	3	2,278	3	2,511	4	3,39	3	2,455
2	2,509	2	2,79	1	2,231	3	2,127	4	2,453	10	3,34	3	2,280
4	2,448	1	2,538	1	2,167	3	1,817	3	2,277	5	3,21	2	2,236
4	2,272	2	2,455	2	2,127	2	1,796	2	2,231	4	2,91	2	2,223
2	2,231	2	2,272	3	1,817	2	1,670	2	2,163	4	2,88	3	2,128
2	2,158	2	2,118			3	1,542	2	1,876	4	2,57	2	1,980
3	2,122	1	2,006					4	1,817	4	2,453	2	1,898
2	2,006	2	1,817					3	1,792	4	2,280	2	1,864
2	1,973	2	1,542					3	1,540	3	2,126	4	1,817
4	1,815									4	1,817	2	1,738
										2	1,734	2	1,673
										4	1,540	3	1,542
										2	1,501		

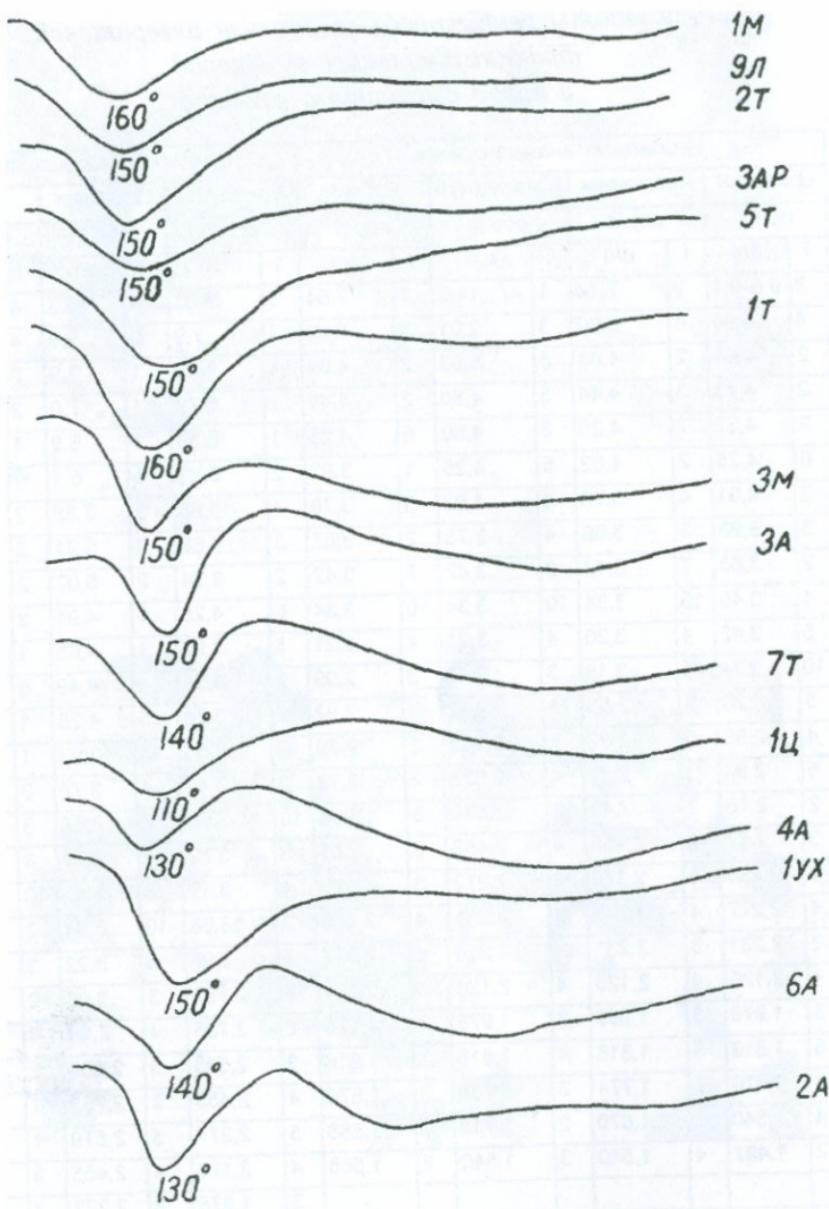


Рис.10. Термограммы морденитовых и анальцимовых
(2а, 4а, 6а, 1ц, 1yx) пород.

Таблица 7

*Результаты рентгеновского анализа алевритовой
фракции альбимитовых пород
и пород смешанного состава*

Цеолитолит альбимитовый								Цеолитолит смешанный							
Цхамарг		Аргнадем		Магарацжур		Арпени		Аргнадем		Цхамарг		Капс			
обр.1		обр.2		обр.5		обр.6		обр.5		обр.3		обр.1			
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
3	9,6-9,1	2	7,14	1	14,6	1	7,04	3	9,01	4	15,3	4	15,5		
4	5,60	4	5,60	3	9,01	5	5,60	1	7,9	2	9,9	4	9,01		
2	4,61	2	4,84	5	5,60	2	4,84	1	7,19	1	8,9	2	7,9		
2	4,43	3	4,44	3	4,80	2	4,49	1	6,72	1	7,9	2	6,77		
2	4,32	7	4,25	3	4,50	6	4,25	1	6,59	1	6,9	1	6,05		
6	4,25	2	4,02	5	4,25	1	3,93	2	5,23	1	6,1	1	5,80		
3	4,01	4	3,78	3	4,02	3	3,78	1	5,08	2	5,85	2	5,26		
3	3,93	3	3,69	4	3,75	2	3,67	3	4,65	2	5,21	2	5,00		
2	3,66	7	3,42	9	3,42	7	3,42	2	4,34	2	5,07	2	4,65		
4	3,45	10	3,34	10	3,34	10	3,34	6	4,25	1	4,91	3	4,50		
6	3,42	4	3,20	4	3,21	4	3,21	5	3,97	1	4,65	1	4,36		
10	3,34	5	3,18	3	3,17	3	2,99	3	3,78	4	4,49	6	3,98		
5	3,20	3	2,98	5	2,92	4	2,92	2	3,70	5	4,25	1	3,83		
4	2,98	6	2,92	1	2,763	2	2,79	2	3,55	3	3,93	1	3,76		
5	2,92	3	2,57	4	2,675	2	2,73	3	3,42	4	3,76	2	3,64		
2	2,76	2	2,49	3	2,570	3	2,68	10	3,34	2	3,67	3	3,48		
3	2,57	4	2,455	4	2,453	3	2,57	3	3,22	3	3,61	3	3,42		
4	2,453	1	2,379	4	2,272	3	2,49	4	3,17	3	3,45	10	3,34		
4	2,277	4	2,277	3	2,231	4	2,453	2	3,08	10	3,34	2	3,22		
2	2,231	3	2,231	3	2,214	4	2,277	4	2,98	5	3,22	3	3,18		
4	2,126	4	2,126	4	2,126	3	2,231	4	2,792	3	3,06	2	3,08		
3	1,978	3	1,980	3	1,978	3	1,978	2	2,735	4	2,98	3	2,99		
5	1,816	5	1,816	4	1,816	5	1,816	3	2,568	3	2,896	2	2,794		
3	1,670	2	1,774	3	1,738	3	1,670	4	2,453	2	2,762	1	2,749		
4	1,540	3	1,670	2	1,718	2	1,588	5	2,277	5	2,570	1	2,520		
2	1,497	4	1,540	3	1,540	2	1,588	4	2,126	4	2,455	3	2,455		
								3	1,978	3	2,277	2	2,130		
								4	1,817	5	1,817	3	1,817		
								4	1,542	3	1,670	2	1,542		
									2	1,501					

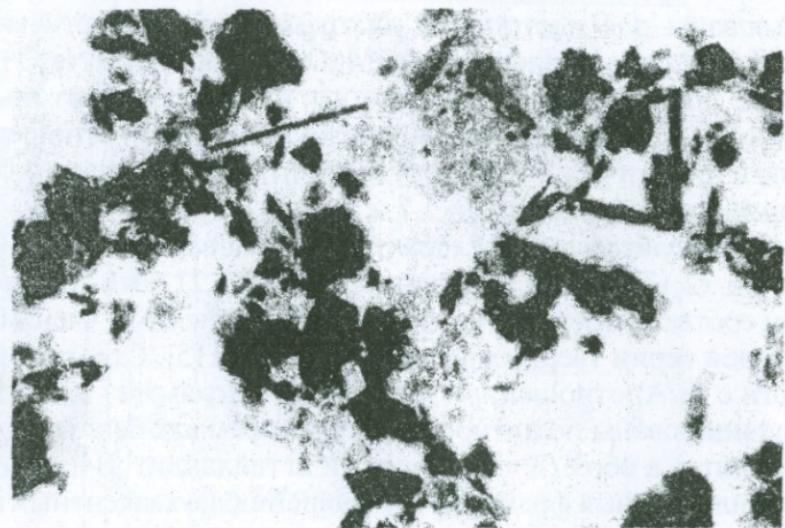
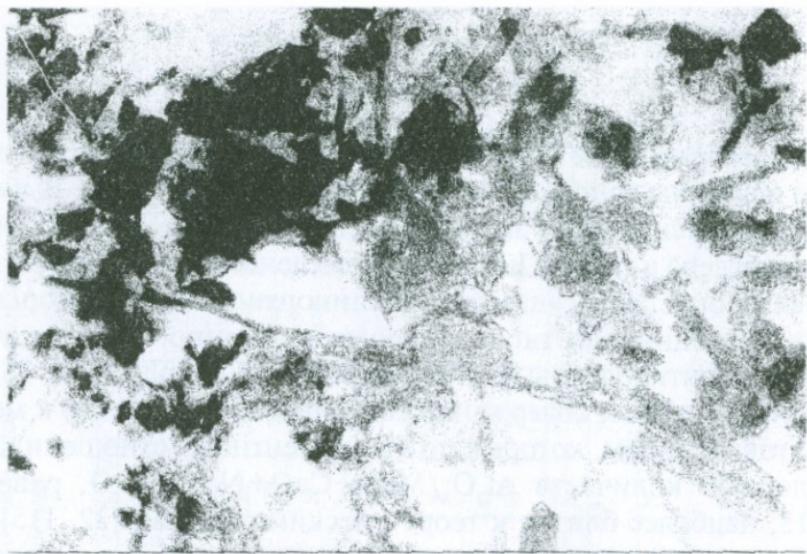


Рис.11. Электронномикроскопические снимки суспензий морденитовых и анальцимовых (внизу) пород.

2.3.4. Химизм

Породообразующие элементы. Химический состав цеолитолитов ШГМ изучен на основе 42 полных силикатных анализов. Выборка из 36 представительных анализов алевритовой и пелитовой фракций приведена в табл. 8-10; в табл. 11 сведены средние содержания основных окислов в существенно клиноптилолитовых, морденитовых, анальцимовых типах и породах смешанного состава. Анализы клиноптилолитовых и морденитовых пород (табл. 8 и 9) отнесены (с учетом содержания свободного кремнезема) к моноцеолитовым типам, которые по эквивалентному отношению молекулярных количеств $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}+\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$, равному $1\pm0,13$, наиболее близки к теоретическим составам [32, 115]. По результатам анализов рассчитаны отношения атомных количеств SiO_2 и Al_2O_3 , а также молекулярных количеств $\text{MgO}+\text{CaO}$ и $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$. Кроме того, все химические анализы цеолитолитов использованы для построения диаграммы зависимости между $\text{H}_2\text{O}^++\text{H}_2\text{O}^-$ и отношением суммы $\text{MgO}+\text{CaO}$ к сумме $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ (рис.12). Разделение существенно клиноптилолитовых и морденитовых типов фракций проводилось по Si/Al отношению, которое в теоретических составах клиноптилолитов равно 4,0-5,1, а в морденитах возрастает до 5,7 и выше [115].

Клиноптилолитовые типы характеризуются вариациями SiO_2 от 66,36% до 72,17%, Si/Al отношения от 3,80-5,21. Эти параметры в целом соответствуют клиноптилолитовым конечным членам гейландитовой серии твердых растворов по [32, 115]. Строго говоря, разности с Si/Al отношением меньше 4,0 (Цохамарг) могут быть классифицированы по цитированным авторам как бедные Si клиноптилолиты, а обр.6/2 – как богатый Si гейландит. В изученных клиноптилолитовых фракциях соотношения двухвалентных и одновалентных катионов непостоянны для различных участков. Наиболее обогащены щелочами клиноптилолиты уч. Цохамарг, в то время как образцы уч. Кети и Ухтасар представлены кальциевой разновидностью. Характерным является также повышенное содержание MgO , чем объясняется заметное преобладание суммы щелочных земель над щелочами (уч. Капс, Кети, Ухтасар). Общим

Таблица 8

*Химический состав фракций < 0,01 мм и > 0,01 мм цеолитолитов
Ширакской группы месторождений*

Тип Участок	Клиноптилоловый											
	Цюхамарг			Канс			Кети			Ухтасар		Лернанук
Фракция (мм)	<0,01	<0,01	>0,01	>0,01	<0,01	<0,01	<0,01	>0,01	<0,01	<0,01	>0,01	<0,01
Образец	3/1	5/1	5/2	6/2	1/1	2/1	3/1	1/1	1/2	2/1	2/1	46/1
Окислы												
SiO ₂	68,95	68,64	67,59	62,90	68,45	66,95	68,60	66,36	65,50	65,50	68,60	68,24
TiO ₂	0,35	0,27	0,27	0,25	0,40	0,35	0,50	0,18	0,18	0,18	0,20	0,25
Al ₂ O ₃	11,86	14,61	15,08	16,00	11,17	12,03	12,00	11,82	12,27	12,27	12,3	11,60
Fe ₂ O ₃	1,99	1,22	0,82	2,08	2,77	1,88	2,10	1,54	1,54	1,54	0,65	1,19
FeO	1,12	1,13	1,40	0,28	0,56	0,28	0,30	0,28	0,28	0,28	1,00	-
MnO	0,09	-	-	0,04	0,07	0,09	0,06	-	-	-	-	-
MgO	1,45	2,14	1,07	2,80	1,78	1,43	1,50	2,45	2,15	2,15	2,30	1,35
CaO	0,84	1,24	1,29	1,44	3,05	3,33	2,00	3,54	4,11	4,11	3,00	3,71
Na ₂ O	0,33	0,30	0,38	0,46	0,70	0,50	0,60	0,25	0,30	0,30	0,30	0,70
K ₂ O	5,30	6,00	6,30	5,60	1,80	1,10	1,70	1,40	1,10	1,10	1,25	0,90
P ₂ O ₅	0,07	-	-	0,07	0,06	-	-	-	-	-	0,07	-
H ₂ O	3,27	1,06	2,88	2,05	3,00	4,02	3,50	4,26	3,18	3,18	3,50	4,59
H ₂ O ⁺	4,20	4,03	3,49	5,73	7,00	8,34	7,00	8,60	9,37	9,57	7,00	7,03
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Σ	99,82	100,64	100,57	99,70	100,81	100,30	99,86	100,68	99,98	99,98	100,10	99,63
Si/Al (ат. кол.)	4,93	3,99	3,80	3,33	5,21	4,72	4,84	4,76	4,53	4,53	4,72	4,98
Al ₂ O ₃ (мол.)	1,04	1,00	1,05	1,03	0,85	1,01	1,17	0,81	0,84	0,84	0,93	0,95
CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (кол.)	0,29	0,35	0,26	0,41	0,66	0,75	0,60	0,78	0,82	0,82	0,77	0,76
CaO + MgO (мол.)												
CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (кол.)												

Таблица 9

Химический состав фракций <0,01 мм и ->0,01 мм цеолитолитов

Ширакской группы месторождений

Тип Участок	Морденитовый											
	Арпени			Магараджур			Лернанцк			Торослюх		Аргенадем
Фракция (мм)	<0,01	>0,01	<0,01	>0,01	>0,01	<0,01	<0,01	>0,01	<0,01	<0,01	>0,01	>0,01
Образец	1/1	1/2	3/1	1/2	3/2	2/1	4/1	1/2	9/1	7/1	7/2	5/2
Окислы												
SiO ₂	75,30	75,08	71,38	75,79	72,32	68,85	70,22	73,80	74,96	71,20	70,41	73,08
TiO ₂	0,10	0,30	0,10	0,20	0,30	0,27	0,25	0,10	0,20	0,15	0,20	0,10
Al ₂ O ₃	10,38	12,08	11,39	11,21	12,15	10,84	10,75	11,06	12,07	10,30	10,10	10,19
Fe ₂ O ₃	1,00	0,67	1,00	1,78	2,00	1,32	1,89	0,30	0,79	1,10	0,77	0,82
FeO	0,52	0,42	0,56	0,28	0,28	0,85	-	0,28	-	0,15	0,56	0,28
MnO	-	0,22	-	0,07	0,04	-	-	-	0,09	-	0,04	-
MgO	2,00	1,28	1,62	0,75	1,73	1,80	1,16	1,21	1,21	2,20	0,76	1,88
CaO	1,00	1,02	2,05	2,13	1,51	3,12	3,19	2,22	1,61	2,20	2,60	3,07
Na ₂ O	1,00	2,10	1,60	0,95	0,90	0,65	0,40	0,80	1,00	0,20	1,20	0,25
K ₂ O	2,50	3,00	2,80	3,10	3,00	1,50	0,75	4,30	4,00	1,10	2,10	3,00
P ₂ O ₅	-	-	0,11	-	-	-	0,09	-	-	-	0,07	-
H ₂ O'	3,00	1,00	2,00	1,84	2,40	3,91	3,54	1,22	2,20	3,90	3,96	1,22
H ₂ O'	3,60	3,41	6,01	1,36	3,64	7,65	8,16	5,13	2,06	8,10	7,03	6,45
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
Σ	100,40	100,58	100,62	99,46	100,21	100,65	100,40	100,42	100,19	100,60	99,80	100,39
Si/Al (ат. кол.)	6,15	5,25	5,31	5,74	5,04	5,48	5,54	5,64	5,24	5,87	5,98	6,09
Al ₂ O ₃ (мол.)	0,92	1,03	0,83	1,04	1,02	0,83	1,07	0,84	1,02	0,92	0,94	0,73
CaO + MgO (мол.)	0,36	0,31	0,45	0,42	0,45	0,70	0,79	0,40	0,36	0,77	0,50	0,60
CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (кол.)												

Таблица 10

*Химический состав фракций < 0,01 и >0,01 мм цеолитолитов
Ширакской группы месторождений*

Тип Участок	Анальцимовый							Смешанный				
	Аргнадем		Арпени		Магараджур	Цхамарг	Лернанцк		Аргнадем			
Фракция (мм)	<0,01	>0,01	>0,01	<0,01	>0,01	<0,01	<0,01	>0,01	<0,01	>0,01	>0,01	<0,01
Образец	7/1	7/2	2/2	6/1	6/2	5/1	1/1	6/2	6/1	5/2	2/1	5/1
Окислы												
SiO ₂	76,09	76,05	76,00	73,34	73,18	72,95	75,48	64,56	68,20	73,08	75,80	77,15
TiO ₂	0,10	0,10	0,10	0,10	0,37	0,20	0,20	0,37	0,37	0,10	0,10	0,10
Al ₂ O ₃	10,01	11,34	12,50	11,38	12,11	12,56	12,46	12,19	10,20	10,19	10,30	7,77
Fe ₂ O ₃	0,61	0,54	0,60	1,02	1,02	1,08	0,17	1,85	1,85	0,82	0,80	0,88
FeO	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,28	0,56	0,28	0,28	0,28	0,50	0,28
MnO	-	-	-	-	-	0,06	0,06	-	-	-	-	-
MgO	2,01	1,02	2,00	1,68	1,62	1,30	0,99	3,03	2,50	1,88	2,00	1,88
CaO	1,00	1,04	2,00	1,14	1,11	1,34	1,26	4,18	3,01	3,07	2,00	2,08
Na ₂ O	2,20	2,20	0,50	2,70	2,70	2,60	1,20	0,50	0,47	0,25	0,30	0,28
K ₂ O	4,30	4,30	4,00	3,50	3,50	2,40	4,20	3,90	3,90	3,00	3,00	3,00
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	0,48	0,43	1,00	1,04	1,02	1,14	1,04	2,80	2,68	1,22	1,00	1,33
H ₂ O*	3,51	3,03	5,80	3,63	3,60	4,30	3,10	8,04	7,62	6,45	5,10	5,72
CO ₂	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	0,05	-	-
Σ	100,87	100,61	100,06	100,14	100,84	100,21	100,72	101,70	100,88	100,39	100,90	100,42
Si/Al (ат. кол.)	6,46	5,68	5,14	5,45	5,12	4,20	5,11	4,48	5,68	6,09	6,25	8,45
Al ₂ O ₃ (мол.) CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (кол.)	0,66	0,88	0,90	0,89	0,84	1,01	1,12	0,61	0,61	0,73	0,82	0,64
CaO + MgO (мол.) CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (кол.)	0,32	0,24	0,47	0,31	0,30	0,35	0,29	0,62	0,56	0,6	0,55	0,55

для всех изученных фракций клиноптилолитов является постоянное преобладание K_2O над Na_2O . Это, безусловно, является отличительным геохимическим признаком клиноптилолитов ШГМ, как и описанных С.Барроуз [108] разностей, поскольку по данным [32, 17] существенное преобладание Na_2O над K_2O в сравнительно "чистых" природных клиноптилолитах является правилом. Содержание ΣH_2O в клиноптилоловых породах ШГМ варьирует в широких пределах (5,09-12,87%), отчетливо возрастая с увеличением суммы двухвалентных катионов (рис.12).

Морденитовые типы отличаются более высокими содержаниями кремнезема (68,85-76,05%) и возрастанием Si/Al отношения в пределах 5,25-6,15. Сравнительно с теоретическими составами морденитов по [32] приведенные содержания SiO_2 заметно повышены, одновременно они близко соответствуют составам морденитов по [108, 115]. Для морденитовых пород ШГМ характерны, кроме того, повышенные содержания MgO и почти постоянное преобладание Na_2O+K_2O над CaO , за исключением единичных образцов участков Магараджур, Лернанцк, Торосгюх. Для сравнения отметим, что в теоретических составах соотношения этих окислов не-постоянны.

Как и клиноптилоловые, морденитовые фракции ШГМ характеризуются калиевой спецификой и четким преобладанием K_2O в сумме щелочей. Содержание ΣH_2O значительно более низкое (3,20-11,70%), обнаруживая прямую зависимость от содержания двухвалентных катионов, как это видно на рис.12. Уменьшение содержания воды согласуется также с тем, что морденитовые типы приурочены главным образом к риолитовым туфам, связующая масса которых существенно раскристаллизована в безводный кварц-полевошпатовый фельзитовый агрегат.

Анальцимовые типы хотя и являются смешанными в том смысле, что содержание анальцима в породе составляет около 50%, характеризуются определенным постоянством состава при ведущей роли анальцимового компонента (табл.10). Из таблицы следует, что содержания всех окислов в анальцимовых породах ШГМ не соответствуют теоретическим составам по [32]. В первую очередь отметим резко повышенное содержание SiO_2 (до 76,09%), связанное с наличием в них большого количества свободного кремнезема. Заметно понижены содержания глинозема, окиси

натрия и воды, повышены — K_2O и CaO . В данном типе отмечается максимальное для всех цеолитолитов ШГМ содержание Na_2O (1,20-2,70%) и суммы щелочей (4,50-6,60%) при сохранении преобладающей роли K_2O . Отношение $Al_2O_3/MgO+CaO+Na_2O+K_2O$ отклоняется от 1, что связано с неэквивалентным возрастанием роли Na_2O и K_2O . Содержание воды наиболее низкое в ряду изученных фракций (3,46-6,80%) и прямо коррелируется с низким содержанием окислов двухвалентных катионов (рис.12).

Цеолитолиты смешанного типа характеризуются широким диапазоном вариаций основных компонентов (табл.10), что связано с непостоянным соотношением в их составе клиноптилолита, морденита, анальцима, монтмориллонита и свободного кварца.

Таблица 11
Средние содержания основных окислов
(в вес.%) в цеолитолитах

Окислы	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	ΣH_2O
Типы цеолитолитов							
Клиноптилолитовый	68,2	12,44	1,79	2,63	0,47	2,83	9,57
Морденитовый	72,7	12,03	1,47	2,14	0,92	2,6	7,73
Анальцимовый	74,7	11,77	1,52	1,27	2,01	3,74	4,73
Смешанного состава	71,8	10,13	2,26	2,87	0,36	3,36	8,39

Резюмируя, отметим, что химический состав изученных фракций $<0,01$ и $>0,01$ мм в целом приближается к моноцеолитовым типам, обнаруживая свойственные теоретическим составам тренды кристаллохимических зависимостей. На их основе выделяются два главных для ШГМ типа цеолитолитов — клиноптилолитовый и морденитовый с четкими пределами вариаций главных компонентов. Для всех типов цеолитолитов ШГМ наиболее существенной является ведущая роль калия в сумме одновалентных катионов, определяемая петрохимической спецификой исходного витрокластического материала. Другой общей закономерностью является прямая зависимость ΣH_2O от величины отношения $MgO+CaO/MgO+CaO+Na_2O+K_2O$, что согласуется с кристаллохимической координацией молекул воды в структуре цеолитов вокруг двухвалентных катионов [115, 177].

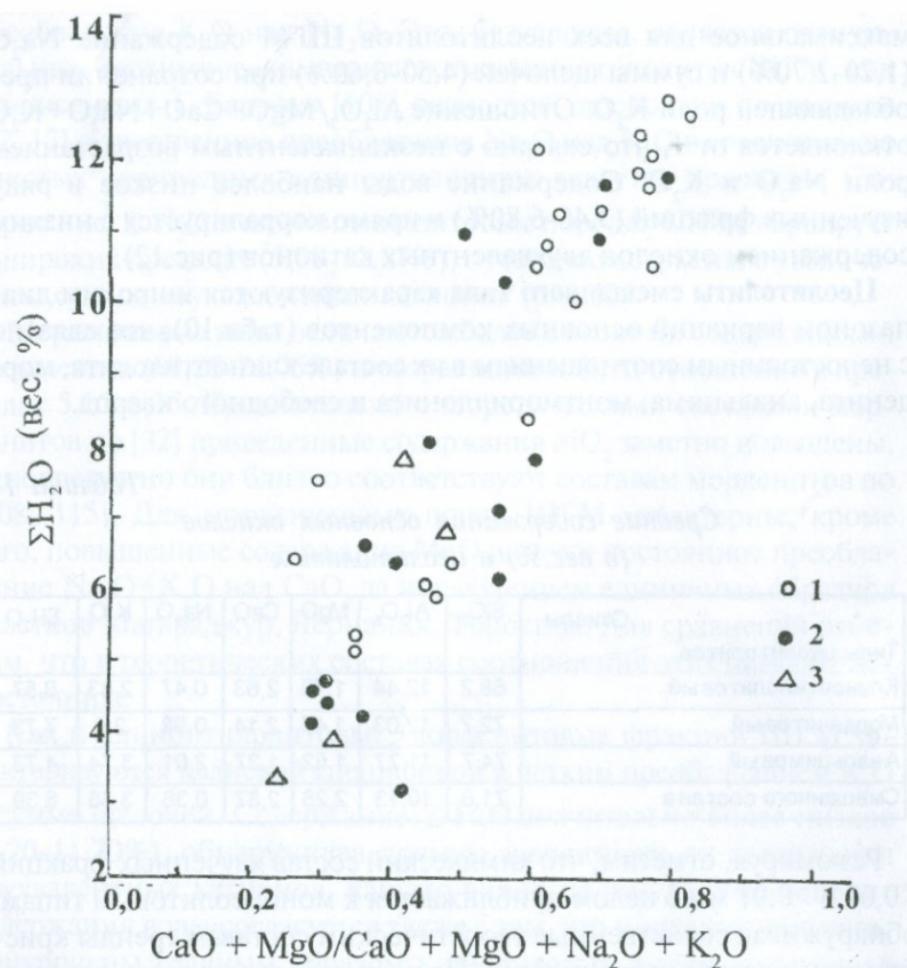


Рис.12. Зависимость между ΣH_2O (вес.%)
и отношением $(CaO+MgO)/(CaO+MgO+Na_2O+K_2O)$
в цеолитолитах ШГМ. 1 - клиноптилолитовый тип;
2 - морденитовый тип; 3 - анальцимовый тип.

Малые элементы. Содержание малых элементов определялось отдельно для фракций меньше и больше 0,01мм (табл.12). Это было сделано с целью выяснения особенностей их концентрации в зависимости от гранулярного и минерального состава. Однако полученные результаты не позволяют судить об этом достаточно определенно, хотя некоторые различия в содержании малых элементов в пелитовой и алевритовой фракциях имеются. Так, содер-

жение хрома и меди в алевритовой фракции больше, чем в пелитовой, а никеля и марганца — меньше. Прочие элементы распределены в этих фракциях практически равномерно. В целом содержания изученных малых элементов близки к соответствующим кларкам или даже меньше них. Исключение составляют титан, барий и стронций. Повышенное содержание последних двух элементов характерно для отложений позднемеловых и палеогеновых бассейнов региона, что, в частности, выражается в фиксации в них аутигенных барита и целестина.

2.3.5. Геолого-вещественная типизация

Как следует из предыдущих разделов, на ШГМ выделяются клиноптилолитовые, морденитовые, анальцимовые цеолитолиты и цеолитолиты смешанного состава. Ниже приводится их обобщенная характеристика.

Клиноптилолитовые породы являются самыми распространеными. Более всего они развиты в районе с.с. Кети, Капс, Лернут, Цохамарг, Кармракар, Мец Сариар. Здесь содержание клиноптилита в породах варьирует в пределах 50–80%, на других участках оно падает до 10–20%. Мощность пластов клиноптилолитовых пород колеблется обычно в пределах 2–8 м, иногда достигает более 20 м. Они образуются в основном за счет витрокластических, реже литовитрокластических и кристалловитрокластических риолитовых, дацитовых и риодацитовых туфов алевритовой и псамmitо-алевритовой размерности. Породы слабо карбонатные (0–3%), плотные, иногда слабо уплотненные, зеленовато-серого, голубовато-серого и голубовато-зеленого цвета. Клиноптилолит встречается в ассоциации с морденитом, кристобалитом, монтмориллонитом, реже с анальцимом, пренитом, хлоритом. В качестве примеси в породе встречаются неизмененные вулканические стекла, обломки пород, полевые шпаты, пироксены, амфиболы, магнетит, гидроокислы железа.

Химический состав клиноптилолитовых пород неустойчив. Часто они характеризуются повышенным содержанием кремнезема, калия и низким — натрия. Соотношения главных компонентов указывают на принадлежность клиноптилолита к кальциевой разновидности, калий-натриевые типы установлены на участке Цохамарг.

Морденитовые породы имеют широкое распространение. Особенно они развиты на площади, охватывающей районы с.с.Лернанцк, Арпени, Торосгюх, Магараджур, а также широтную полосу от с.Карашен до реки Ахурян. Содержание морденита достигает здесь 80% объема пород; на других участках оно падает до 10%. Мощность пластов морденитовых пород на участках Лернанцк, Торосгюх, Арпени, Гоговит и Аргнадем достигает более 10 м. Морденит обычно ассоциируется с кристобалитом, клиноптилитом, монтмориллонитом, реже – с анальцимом, пренитом, хлоритом. Кроме того, в морденитовых породах имеется примесь слабо измененного вулканического стекла, встречаются полевые шпаты, реже пироксены, амфиболы, магнетит, гидроокисды железа. Петрографические эквиваленты морденитовых пород представлены, главным образом, витрокластическими и кристалловитрокластическими риолитовыми туфами алевритовой, реже алеврито-псаммитовой размерности. Это плотные, реже слабо уплотненные породы серовато-зеленого, голубовато-зеленого, зеленовато-серого цвета. Карбонатность пород низкая – в среднем составляет 1,5%. Мощность пластов морденитовых пород обычно колеблется в пределах 2-10 м, иногда достигает более 10 м (на указанных выше участках).

Химический состав морденитовых пород неустойчив: содержания пордообразующих элементов колеблются в широких пределах. Часто они характеризуются высоким содержанием кремнезема и калия (которого вдвое больше натрия) и низким содержанием кальция и воды.

Анальцимовые породы распространены в районе с.с.Аргнадем, Цохамарг, Магараджур, Арпени, к северу от р.Илли. Содержание анальцима достигает здесь 50-60% объема пород. Мощность пластов анальцимовых пород составляет 0,5-4 м, иногда достигает 10 м (окрестности с.Аргнадем). Петрографические эквиваленты анальцимовых пород представлены витрокластическими, литовитрокластическими, реже – кристалловитрокластическими риолитовыми туфами алевритовой и алеврито-псаммитовой размерности. Это серые, голубовато-серые, зеленовато-серые плотные, иногда рыхлые породы. Карбонатность низкая, колеблется в пределах 0,0-5,2%. Стоит отметить, что на Ноемберянском месторождении (как будет показано ниже) анальцим концентрируется в грубообломочных

Таблица 12

*Содержание малых элементов в различных фракциях цеолитолитов
Ширакской группы месторождений*

Элементы	Кол-во анализов	Пределы колебаний (в %)		Среднеарифметические (в %)		Модальные (в %)		Кларки в риолитах и кислых эфузивах
		<0,01	>0,01	<0,01	>0,01	<0,01	>0,01	
Cr	124	0,0003-0,004	0,0003-0,008	0,0008	0,001	0,00063	0,0014	2,5 10 ⁻³
Ti	124	0,056-0,180	0,03-0,32	0,103	0,116	0,100	0,122	2,3 10 ⁻³
Ni	124	0,00056-0,0018	0,00056-0,0007	0,0009	0,0006	0,001	0,0004	8 10 ⁻⁴
Mn	124	0,003-0,018	0,0032-0,018	0,0075	0,0054	0,0069	0,0051	6 10 ⁻²
Co	124	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	5 10 ⁻³
Cu	124	0,0004-0,005	0,0004-0,18	0,0006	0,0028	0,0028	0,0024	2 10 ⁻³
Sr	124	0,018-0,10	0,018-0,18	0,05	0,07	0,061	0,064	3 10 ⁻²
Ba	124	0,018-0,10	0,032-0,18	0,037	0,037	0,041	0,044	8,3 10 ⁻²

породах (туфобрекчиях и т.п.) и на нижних горизонтах рудовмещающей толщи. На ШГМ этого не наблюдается: анальцимовые породы встречаются здесь в разных секциях разреза и перемежаются с различными петрографическими типами пород. Анальцим ассоциируется, главным образом, с кристобалитом, клиноптилолитом, монтмориллонитом, реже с морденитом. В качестве примеси в анальцимовых породах почти постоянно встречаются неизмененные вулканические стекла, полевые шпаты, пироксены, обломки кислых пород, магнетит, гидроокислы железа. По сравнению с "чистыми" анальцимолитами, изученные породы отличаются высоким содержанием кремнезема, калия, кальция и низким содержанием алюминия и воды. Иначе говоря, практически все пордообразующие элементы не соответствуют идеальному составу анальцима.

Породы смешанного состава объединяют клиноптилолит-морденитовые, морденит-клиноптилолитовые, клиноптилолит-морденит-анальцимовые типы с монтмориллонитом и кристобалитом (табл. 10). На ШГМ они имеют довольно широкое распространение, особенно в районе с.с. Лернанцк, Аргнадем, Арпени (клиноптилолит-морденитовые породы с анальцимом и монтмориллонитом), севернее р. Илли (клиноптилолит-морденитовые породы с монтмориллонитом).

Соотношение цеолитовых минералов с монтмориллонитом и кристобалитом в этих породах варьирует в широких пределах от 10 до 50-60%. На указанных участках они образуют пласты с суммарной мощностью до 30-40м, мощность отдельных пластов составляет 1,5-6м. Цеолитолиты смешанного состава образуются практически за счет всех разновидностей туфов, описанных в разделе петрографии. Породы эти обычно плотные, реже рыхлые, серого, зеленовато-серого, голубовато-серого и голубовато-зеленого цвета. Карбонатность колеблется в пределах 0,0-3,5%, в среднем составляет около 2%. В качестве примеси (до 20%) в них постоянно встречаются кремнистые минералы, сравнительно свежие вулканические стекла и обломки пород кислого состава, полевые шпаты, магнетит + ильменит, гидроокислы железа. Химический состав пород смешанного состава крайне неустойчив и варьирует в широких пределах. По сравнению с другими типами в них обычно меньше алюминия, больше кальция и воды (табл. 11).

Глава 3. НОЕМБЕРЯНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ

3. 1. Общие сведения и краткий геологический очерк

Ноемберянское месторождение (НМ) расположено в Тавушской административной области (марзе) на северо-востоке РА, в пределах внешних хребтов Малого Кавказа. НМ расположено примерно в 15км к С-СВ от гор. Ноемберян и 10км севернее с. Бердаван, на южном склоне Папакарского хребта.

Месторождение занимает довольно большую площадь, охватывающую пограничную область двух республик – Армении и Азербайджана. На территории РА площадь его составляет около 10км².

Геологию района изучали В.П.Ренгартен, К.Н.Паффенгольц, А.Т.Асланян, А.А.Атабекян, В.Т.Акопян, Г.А.Туманян, Г.А.Чубарян и др. [2, 6, 7, 62, 71, 87, 88]. Осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные образования изучали В.В.Тихомиров, М.А.Сатиан, А.Х.Мнацаканян, Г.А.Туманян, И.Х.Петров, Г.С.Авакян и другие [1, 54, 66, 67, 68, 75, 86, 88].

В районе месторождения наиболее древними являются отложения сеномана, обнажающиеся в окрестностях гор. Ноемберян [7]. Они представлены туфопесчаниками, песчанистыми известняками, туфами и туффитами мощностью до 150м. По данным А.А.Атабекяна [7], над отложениями сеномана залегает толща известняков, песчаников, туффитов, туфопесчаников, конгломератов верхнего турона-нижнего коньяка мощностью около 170м, обнажающаяся в районе с. Кохб. К верхнему коньяку-нижнему сантону названный автор относит толщу туфобрекций, туфоконгломератов, порфиритов, туфов, прослеживающуюся почти непрерывно от с. Кохб до окрестностей гор. Иджеван. Мощность ее в указанном направлении уменьшается от 850 до 150м. По данным В.Т.Акопяна [2], к верхнему коньяку относятся также туфы, туфопесчаники, глины

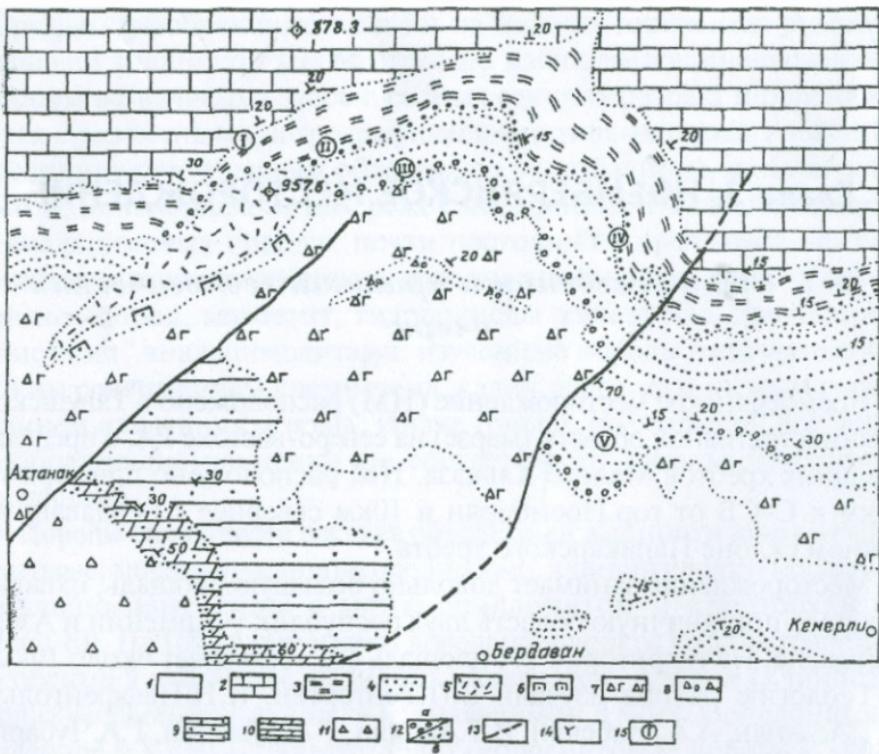


Рис.13. Схематическая геологическая карта района Ноемберянского месторождения.

Составил Г.А.Туманян (1975), с дополнениями И.Х.Петросова и А.Х.Мнацаканян. Масштаб 1:50.000.

1. Аллювиально-делювиальные отложения; антропоген.
2. Мелкозернистые известняки; кампан-маастрихт.
3. Дацит-риолитовые туфы пепловых потоков, туффиты, цеолитолиты и бентониты, мелкозернистые известняки; верхний сантон-нижний кампан.
4. Дацит-риолитовые туфы пепловых потоков, цеолитолиты и бентониты, туффиты; верхний сантон.
5. Риодациты и риолиты жерловой фации; верхний сантон.
6. Литокластические туфы, агломераты, игнимбриты, фельзитовые туфы; верхний сантон.
7. Эпикластические вулканические брекчии, потоки и силлы оливиновых базальтов и андезито-базальтов; верхний конъяк-нижний сантон.
8. Линзы вулканических конгломератов; верхний конъяк – нижний сантон.
9. Туфопесчаники, туфоконгломераты, вулканические брекчии базальтов; верхний турон-нижний конъяк.
10. Известняки, мергели, туфопесчаники с базальным горизонтом в основании; сеноман-нижний турон.
11. Вулканические брекчии андезитов, туфопесчаники; верхняя юра.
12. а – конгломераты; б – гравелиты.
13. Линии разломов.
14. Падение пластов.
15. Участки месторождения: I – Северо-Западный, II – Новый Кохб, III -Новый, IV – Центральный, V – Южный.

и мергели мощностью около 50м, обнажающиеся на южном склоне г. Пертах и прослеживающиеся в направлении с. Бердаван. На северной и юго-восточной окраине указанного села обнажаются конгломераты, которые, по-видимому, относятся к сантону.

Цеолитоносную толщу слагают отложения верхнего сантон-нижнего кампана мощностью 500-600м (подробная ее характеристика приводится в следующем разделе). Над этой толщей залегают известняки кампана-маастрихта мощностью около 600м. Самую верхнюю часть свиты известняков А.А.Атабекян [7] относит к датскому ярусу-палеоцену.

Район месторождения расположен в зоне сочленения Сомхето-Карабахской геоантиклинальной и Прикуринской геосинклинальной зон [71], на границе периклинального замыкания Алавердского антиклиниория. Согласно Н.Паффенгольцу [62], он входит в Сомхето-Карабахскую пологоскладчатую зону и является составной частью Иджеванского синклиниория. Строение меловых отложений Иджеванского синклиниория довольно сложное. Имея в целом широтное простижение, ось синклиниория сворачивает на северо-восток, причем второстепенные пликативные структуры не совпадают с его простиранием. Дизьюнктивные нарушения в районе имеют, главным образом, характер сбросов. В районе прослеживаются следующие структуры второго порядка, сменяющие друг друга в направлении с СЗ на ЮВ, – Айрумская антиклиналь, Ноемберянская синклиналь и Воскепар-Котигюхская антиклиналь, границы между которыми фиксируются разломами. Цеолитовые породы и ассоциирующиеся с ними бентониты слагают южное крыло Ноемберянской синклинали и восточное крыло Айрумской антиклинали.

На месторождении выделяется ряд участков (рис.13), описание которых приводится в следующем разделе. Морфологически залежи цеолитолитов и бентонитов представляют собой пластовые, реже линзовидные тела. Простижение пластов цеолитолитов обычно С3, субмеридиональное, азимут падения СВ 15-20° угол падения 10-25°. По простиранию пласти цеолитолитов прослеживаются до 3, по падению до 2км. Мощность их в обнажениях обычно колеблется в пределах 5-15м, иногда достигает 50м. Пласти бентонитов имеют субмеридиональное простижение, с азимутом падения С-СВ 15° и углом падения 10-15°. Протяженность пластов достигает более 1км, по падению они прослеживаются до 100 – 150м. Мощность

пластов бентонитов в обнажениях колеблется в пределах 2-12 м. Минералогические концентрации цеолитов на НМ впервые зафиксированы И.Х.Петросовым в 1968г. [65,66]. Залежи промышленного значения обнаружены геологической партией УГ РА, руководимой Г.С.Авакяном.

3.2. Геологическое строение Ноемберянского месторождения

Как отмечалось, цеолитолиты локализованы в отложениях верхнего сантона-нижнего кампана, представленных цеолитизированными и монтмориллонитизированными туфами (рис.14), туфо-песчаниками, известняками, мергелями, кремнистыми породами. В направлении с севера на юго-восток (граница с Азербайджаном у с.с.Меликли и Кемерли) соотношение указанных пород в разрезе меняется (рис.15). Ниже приводится описание нескольких типовых разрезов, характерных для участков с различным соотношением осадочного и пирокластического материала. Разрез участка Центральный, составленный И.Х.Петросовым, характеризуется наибольшей насыщенностью бентонитовыми глинами. Здесь, сверху вниз, наблюдается следующая последовательность слоев.

	Мощность
1. Начиная с самой вершины г.Кякиль залегают известняки серые, среднеслоистые. Простирание пластов северо-западное, падение под небольшими углами (10-15°) на северо-восток	100 м
2. Известняки окремнелые, с линзами и прослойями (мощностью до 1 м) кремнистых пород, отличающихся бурым, темно-коричневым цветом и очень большой плотностью	100 м
3. Туфы цеолитизированные и монтмориллонитизированные, серовато-зеленого цвета, содержат линзы кремнистых пород	10 м
4. Известняки сильно окремнелые, в них имеется двухметровый слой весьма плотной кремнистой породы серовато-бурового цвета	6 м
5. Бентонитовые глины, перемежающиеся с интенсивно монтмориллонитизированными и цеолитизированными	10 м

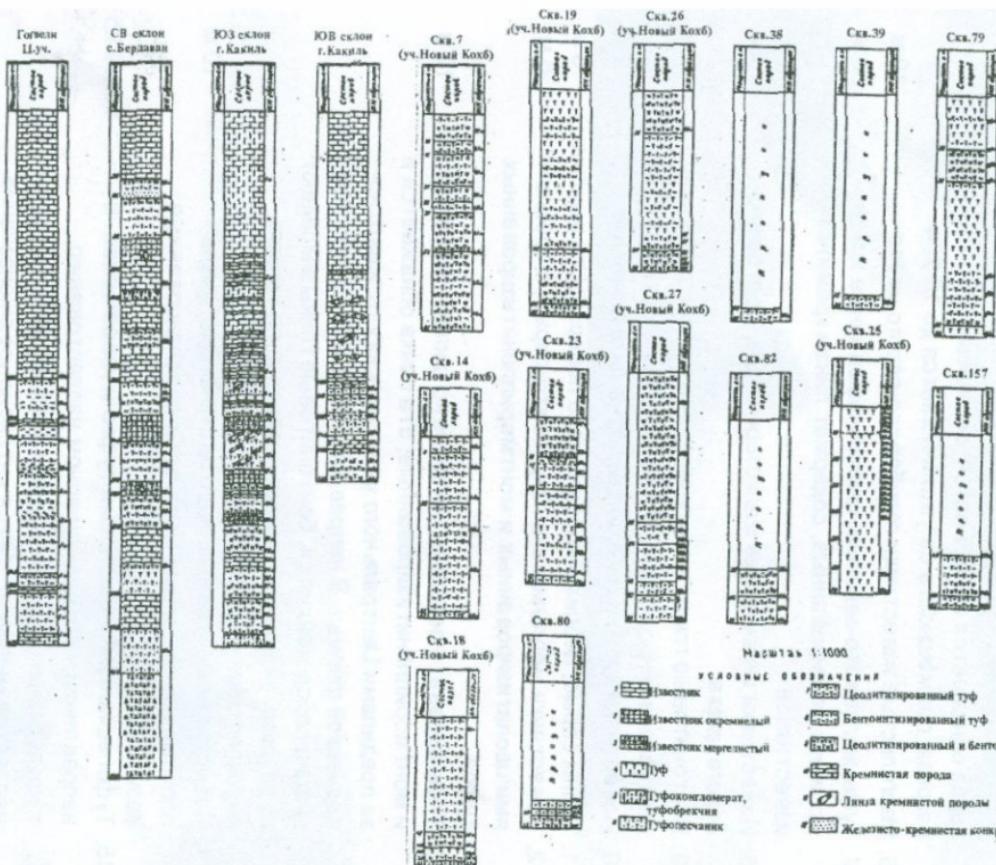


Рис.15. Литологические разрезы продуктивной толщи основных участков НМ.

туфами зеленовато-желтовато-серого цвета. В глинах, особенно в нижней части пачки, имеется большое количество железисто-кремниевых конкреций размером до 5-20 см в поперечнике. Типичная, жирная на ощупь, бентонитовая глина слагает незначительный слой (20-30 см) в верхней части разреза. Точно такая же пачка пород обнажается в 1 км восточнее описываемого разреза, где мощность ее увеличивается до 15-20 м

6.	Мергелистые известняки голубовато-серого цвета	10 м
7.	Туфы желтовато-зеленые, цеолитизированные и монтмориллонитизированные, содержат линзы кремнистых известняков	30 м
8.	Известняки окремнелые мелкозернистые, желтовато-серого цвета	10 м
9.	Бентонитовые глины желтовато-серые, с прослойми цеолитизированных туфов, глины и туфы известковистые	6 м
10.	Известняки кремнистые, интенсивно ожелезненные	2 м
11.	Глины серые, цеолитизированные, с поверхности рыхлые	15 м
12.	Известняки мергелистые, голубовато-серые, с прослойями цеолитизированных и монтмориллонитизированных туфов	6 м
13.	Туфы серовато-зеленые, интенсивно цеолитизированные и монтмориллонитизированные; эта пачка обнажается и за пределами Центрального участка (к югу от животноводческой фермы). В направлении к селу Бердаван ассоциации пород меняются, бентонитовые глины выпадают из разреза, значительно уменьшается доля тонкого пирокластического материала	12 м
14.	Известняки массивные, желтовато-серые, очень плотные, переходящие местами в рассланцованные разности	10 м
15.	Туфопесчаники с прослойми туфов и известняков. В направлении, перпендикулярном напластованию, туфопесчаники рассланцованны. На плоскостях напластования отмечается интенсивное ожелезнение. Рассланцованые туфопесчаники хлоритизированы и цеолитизированы, голубовато-серого цвета, массивные разности имеют светло-серую окраску и также цеолитизированы. Здесь отмечается более крутное падение слоев (45°) на северо-восток	более 25 м



Большинство из них обладают высокими сопротивлениями износу и химической агрессии, что делает их идеальными для использования в строительстве. Монтируются они с помощью специальных крепежных элементов, которые обеспечивают надежную фиксацию материала на поверхности. Использование монтируемых материалов позволяет значительно упростить процесс монтажа и эксплуатации зданий и сооружений.



Рис.14. Обнажения цеолитизированных и монтмориллонитизированных пород (пластовые залежи) на участках Гогвели и Нор Кохб.

- | | |
|--|---------|
| 16. Туфопесчаники буровато-серые, в различной степени окремнелые, известковистые | 30-35 м |
| 17. Туфобрекчи и туфоконгломераты. | 15 м |

Бентонитовые глины морфологически представляют пластообразные тела субмеридионального простирания, с падением по азимуту ССВ 15° , под углом $10-15^{\circ}$. Максимальная видимая мощность их в обнажениях составляет 12-15м. Протяженность пластов бентонитовых глин превышает 1000м, по падению они достигают 100м, местами 150м.

Следующий разрез составлен севернее с.Бердаван (Калача)на расстоянии 5-6км в направлении г.Какиль. Этот разрез характерен для участков развития одновременно цеолитовых пород и бентонитов. Здесь, снизу вверх, наблюдается следующая последовательность слоев.

	Мощность
1. Конгломераты (базальный слой сантона) с гальками эфузивных и кислых интрузивных пород	15-20 м
2. Туфобрекчи зеленовато-бурые, с пропластками серовато-бурых туфов	25 м
3. Туфопесчаники буровато-серые известковистые, в различной степени окремненные, с линзами (2-3м) кремнистой породы. Азимут падения 210° , угол 75°	35 м
4. Туфопесчаники цеолитизированные рассланцованые, переходящие в массивные разности. Цвет рассланцованных туфопесчаников серовато-голубой, массивных - серый. Рассланцевание перпендикулярно напластованию, вдоль плоскостей рассланцевания наблюдается интенсивное окелезнение. Азимут падения СВ 10° , угол $52-60^{\circ}$	40 м
5. Пачка переслаивающихся коричневых и желтовато-бурых туфов, туфопесчаников, туфобрекчий	80 м
6. Пачка переслаивающихся светло-зеленых цеолитизированных туфов, бентонитовых глин, серых песчанистых известняков и туфоалевролитов. Последние две пачки обнажаются и на юго-восточной окраине села	100 м
7. Пачка серовато-зеленых цеолитизированных туфов, бентонитовых глин с прослойми светло-серых песчаников, алевролитов и розовато-красных известняков	40 м

8. Мергели светло-серые, алевролиты желтовато-зеленые, слабо уплотненные, почти рыхлые, туфы цеолитизированные и монтмориллонитизированные, с прослойками серых песчанистых известняков и буровато-зеленых туфопесчаников	60 м
Далее задерновано и, по-видимому, завершается сантонская серия отложений	
Разрез продолжается юго-западнее, примерно на расстоянии 300-400м, в направлении горы с тригонометрическим пунктом	
9. Туфы цеолитизированные и бентонитизированные, серые и голубые (в верхней части пачки), с прослойками серых мергелей мощностью 2-3м	40 м
10. Известняки и мергели, переслаивающиеся с бентонитизированными и цеолитизированными туфами. Цвет пород серый и светло-серый	15-20 м
11. Известняки светло-серые и розовато-серые, с линзами и стяжениями кремнистых пород	40 м
12. Бентонитовая глина серого цвета	3-5м
13. Туфы светло-серые, серовато-голубые, интенсивно цеолитизированные и бентонитизированные, с прослойками известняков и мергелей того же цвета	30 м
14. Пачка интенсивно цеолитизированных и бентонитизированных туфов, участками нацело превращенных в бентонитовые глины и цеолитолиты	10 м.
15. Пачка известняков и мергелей	20 м.

Выше залегают пелитоморфные и ракушечные известняки, слагающие склон и вершину горы с триангуляционным пунктом. По-видимому, они маастрихтского, а возможно и более молодого возраста.

Цеолитовые породы залегают в виде пластообразных тел мощностью до 50м и более, по простиранию и падению они протягиваются на несколько километров, моноклинально падают на северные румбы под небольшими углами ($15-25^{\circ}$). Цеолитовые породы более развиты в местности Гогвели и севернее от нее. Базальные слои этого разреза, т.е. верхнего сантонса, обнажаются южнее персиковых садов, ближе к с.Бердаван. Они представлены, главным образом, туфобрекчиями, туфопесчаниками, туфами, известняками, мергелями. Севернее персиковых садов, в овраге, в на-

правлении на северо-восток, снизу вверх наблюдается следующая последовательность слоев.

	Мощность
1. Туфопесчаники серые и серовато-бурые среднезернистые, с налетами гидроокислов железа	10 м
2. Туфы светло-зеленые и светло-серые алевритовой и псаммитовой размерности, цеолитизированные	20 м
3. Туфы светло-серые алевритовые, цеолитизированные, с незначительными прослойками бентонитов и мергелей	50 м
4. Мергели и известняки светло-серые	6 м
5. Туфы серовато-зеленые и серовато-голубые алевритовые, цеолитизированные, с линзами кремнистых пород	20 м
6. Туфы зеленовато-серые и желтовато-серые, алевритовые и пелитовые, цеолитизированные и монтмориллонитизированные, включающие железисто-кремневые конкреции	20 м
7. Туфопесчаники буровато-серые среднезернистые, очень плотные, с прослойками мергелей и известняков	10 м
8. Туфы желтовато-серые с голубоватыми оттенками, алевритовые, иногда очень плотные, цеолитизированные, с маломощными (0,2-0,5 м) прослойками бентонитовых глин	50 м
9. Туфопесчаники буровато-серые средне- и крупнозернистые, с прослойками массивных и рассланцованых светло-серых известняков	8 м
10. Известняки массивные светло-серые, очень плотные, переходящие вверх по разрезу в органогенные разности	100 м

Рассмотрение приведенных разрезов показывает, что обычно в основанииrudовмещающей толщи верхнего сантона-нижнего кампана залегают грубообломочные породы — конгломераты и тесно связанные с ними полимиктовые песчаники, пирокластические туфы, вулканические брекчии и конгломерато-брекчии. Средние горизонты разрезов представлены сложным чередованием цеоли-

тизированных туфов различной размерности с туффитами, туфопесчаниками, бентонитовыми глинами, реже известняками и мергелями. На верхних горизонтах заметно усиливается роль тонкообломочных пепловых туфов, перемежающихся с пепловыми и пеплово-известковистыми туффитами и известняками; последние нередко образуют мощные протяженные пласты.

По палеовулканологическим данным, центром извержений кислого пирокластического материала на НМ был эродированный, линейно-вытянутый вулканический массив, расположенный на СЗ участке и сложенный риодакитами и риолитами жерловой фации (рис. 13). В основании массива залегают вулканические брекчии и игнимбриты риодакитов, относящиеся к начальным fazам вулканических извержений. В вершинной части устанавливаются поздние экструзии типа "малых пробок" или "игл" с веерообразной отдельностью. Морфология вулканического массива, относящегося к скалистым "выжатым хребтам" и сохранившимся в его основании крутопадающие подводящие дайки позволяют предполагать его связь с линейно-трещинным жерлом. Следует однако подчеркнуть, что источники извержений пирокластических потоков в значительной мере разрушены и преобразованы в результате внедрения экструзивных тел. В разрезе рудовмещающей толщи НМ реконструируется гомодромная последовательность состава извержений (трахиандезит-риодакит, риолит) и неоднократное чередование вулканических эксплозий типа "направленных латеральных взрывов" с последующим размещением грубообломочных пирокластических потоков путем течения, а тонкораздробленного вулканического материала — в результате пепlopада. Накопление этого материала происходило в мелководных прибрежно-морских условиях.

В результате проведенных в 1974-1975 гг. поисково-оценочных работ под руководством Г.С. Авакяна на Ноемберянском месторождении были выделены участки, описание которых приводится ниже.

Участок Южный. Расположен в 3-4 км к северо-востоку от с. Бердаван. Цеолитизации подвергнуты туфопесчаники, туфобрекчии, пепловые туфы (1 пласт). Фундаментом служат нижнесантонские андезито-базальты и их туфобрекчии. Последние содержат до 30%

анальцима. Второй цеолитоносный пласт расположен среди мелко-зернистых туфопесчаников и пемзовых туфов голубого цвета. Цеолит представлен анальцимом, содержание которого достигает 50%. Выше, среди пепловых туфов, залегает основной цеолитоносный пласт мощностью до 70м. Простирание пласта близширотное, падение на север под углом 15-25°. По простирианию пласт протягивается на 3км, по падению — на 1км. К востоку он постепенно переходит в пемзовые туфы и туфопесчаники. Цеолитизированы пепловые туфы светло-зеленого и голубого цвета. Цеолиты представлены морденитом и клиноптилолитом. Здесь пробурена скв.8, в разрезе которой, в интервале 4-30м, клиноптилолит-монтмориллонитовые породы сменяются монтмориллонитовыми и морденит-монтмориллонитовыми. В породах смешанного состава содержание клиноптилолита достигает 40%, морденита 40-50% объема породы.

Участок Центральный. Расположен севернее участка Южный, является его непосредственным продолжением на более высоком стратиграфическом уровне. Пласти цеолитовых туфов обнажаются на границе с участком Южный. Здесь цеолитовые туфы чередуются с бентонитовыми глинами. На восточном фланге участка Центральный пепловые туфы замещаются пемзовыми, а также туфопесчаниками и туфобрекчиями. Суммарная мощность цеолитовых и бентонитовых пород достигает 150м, мощность отдельных пластов составляет 30-70м. По простирианию они протягиваются на 1-2км, по падению — на 2км. К востоку они переходят на территорию Азербайджана. Цеолитолиты по простирианию и в разрезе замещаются бентонитовыми глинами и чередуются с известняками.

Участок Новый является непосредственным северным продолжением участка Центральный и занимает более высокий стратиграфический уровень. Здесь обнажаются 5 пластов цеолитизированных и монтмориллонитизированных пород, отсутствующих (размытых) на Центральном участке. Цеолитизированные и бентонитизированные пепловые туфы, туфопесчаники, туфобрекчии чередуются с известняками. Простирание пластов близширотное, падение на северо-запад под углом 10-15°. По простирианию протягиваются на 1-3км, по падению — на 1,2-1,8км. Площадь около 3км². Видимая мощность верхнего пласта составляет 20-40м, нижнего — 8-50м. Содержание клиноптилолита достигает 70% объема породы.

Участок Новый Кохб является непосредственным северо-западным продолжением участка Новый. Здесь зафиксировано 4 пласта цеолитизированных пепловых туфов. Видимая мощность первого пласта составляет 12-15м, второго, третьего и четвертого – соответственно 8-10, 4-5 и 2-2,5м. Простирание пластов северо-восточное, падение северо-западное, угол 20-25°. По простирианию они прослеживаются до 5 км, по падению – до 0,6. Цеолит в этих породах представлен клиноптилолитом, составляющим 80-90% объема породы.

Участок Северо-Западный является западным продолжением участка Новый Кохб и расположен в 2,5-3км севернее с.Керпилу. Цеолитовые породы локализованы в толще известного Керпилинского месторождения фельзитовых туфов. На участке развиты туфобрекции, туфопесчаники, пепловые, пемзовые и фельзитовые туфы, сменяющие друг друга в разрезе и по простирианию. Выделяются 7 сравнительно маломощных пластов (от 1 до 20, редко до 40м) интенсивно цеолитизированных пепловых туфов. Интерес представляет нижний пласт мощностью 20-40м. Простирание пластов близширотное, падение С-С3 под углом 15-25°. По простирианию они протягиваются на 1,8-2км, по падению – на 100-200м. Содержание клиноптилолита в породах колеблется от 50-60% (пласты 1 и 2) до 80-90% (пласты 5-7).

Как видно из изложенного, на НМ, в отличие от ШГМ, участки не разобщены между собой, а являются естественным (геологическим и геоморфологическим) продолжением друг друга. Поэтому выделение их в качестве самостоятельных морфоструктурных единиц в значительной мере носит условный характер. По данным предварительных геолого-разведочных работ, проведенных под руководством Г.С.Авакяна в 70-х годах, на каждом из этих участков запасы цеолитовых пород оцениваются в несколько десятков миллионов тонн, причем без учета бентонитизированных пород. Можно, таким образом, считать, что суммарные запасы по всему месторождению составляют более 150 млн.т. В 1984-1985гг. на участке Новый Кохб проводились более детальные разведочные работы (Багдасарян и др., фонды ВИЭМС, 1986). Авторы отчета выделяют в составе верхнесантонской толщи 4 цеолитоносных горизонта, сложенных цеолитизированными и бентонитизированными пеп-

ловыми и пемзовыми туфами, туфопесчаниками, туфобрекчиями. Мощность горизонтов колеблется от 20 (III горизонт) до 54м (IV горизонт). Ранее Г.С.Авакян выделял здесь 4 пласта цеолитолитов. Л.Л.Багдасарян с соавторами считают, что, поскольку эти пласти неоднородны по составу, их следует именовать горизонтами. Они указывают, что в основании этих горизонтов обычно залегают туфобрекции и туфопесчаники, сменяющиеся вверху пемзовыми и затем пепловыми туфами. По данным авторов, наибольшим содержанием цеолитов характеризуются пепловые и пемзовые туфы IV горизонта (в среднем 60-64%). Они считают, что чем выше в породах содержание витрокластического материала, тем больше в них клиноптилолита. Авторы отчета отмечают, что слабая изученность вещественного состава пород, а также отсутствие детальной литологической карты месторождения являются главной причиной, не позволяющей вести селективную разработку кондиционного сырья (более 40% клиноптилолита). Нужно добавить, что в отличие от авторов настоящей работы и Г.С.Авакяна, считающих продуктивной единую формацию верхнего сантона-нижнего кампана, Л.Л.Багдасарян и соавторы полагают, что цеолитоносными являются отложения нижнего и верхнего сантонов, а кампан представлен исключительно карбонатными породами. В 1986-1988гг. проводилась детальная разведка участка Новый Кохб с подсчетом запасов сырья (Чернышев и др., фонды ПО "Армгеология", 1988). Проведены геодезические и геолого-съемочные работы, составлены геологическая карта М 1:2000 и геолого-литологическая карта М 1:1000 участка Новый Кохб. Запасы сырья по категориям В+С составляют 12102,6 тыс.т, в том числе по категории В-3982,3 тыс.т. По существу, нет разницы между данными авторов указанного отчета и данными предыдущей разведки по геологии района, строению месторождения и участка Новый Кохб, вещественному составу цеолитолитов и вмещающих пород.

3.3. Вещественный состав и структурно-текстурные особенности цеолитолитов

3.3.1. Гранулометрия

Гранулометрическому анализу подвергнуты более 120 образцов цеолитизированных, монтмориллонитизированных и других типов пород. Характерным для всех типов пород является повышенное содержание фракций 1-0,1мм, <0,01мм и практически полное отсутствие фракции >1мм. Мелкой алевритовой фракции (0,1-0,01мм) обычно меньше крупной (1-0,1мм) и глинистой (0,01мм). В отличие от ШГМ, на НМ выделяется группа известковых цеолитолитов, в которых карбонатность достигает 30% объема породы, а также известковые монтмориллонитизированные породы. Среди последних встречаются слабо известковые (с карбонатностью до 10%) и сильно известковые (с карбонатностью до 30%). Цеолитизированные породы по гранулярному составу разделяются на псаммитовые, алевритовые и пелитовые. Наиболее распространеными являются цеолитолиты алевритовой размерности с высоким содержанием фракции 1-0,1мм. Средние содержания гранулярных фракций и карбонатности всех типов пород по месторождению в целом и по отдельным его участкам приводятся в табл.13 и 14. Из табл.13 видно, что с возрастанием содержания пелитовой фракции карбонатность пород увеличивается. Цеолитолиты относятся главным образом к алевритовой и пелито-алевритовой размерности. При этом количество тонкой фракции возрастает от цеолитизированных к смешанным типам пород и далее к монтмориллонитизированным.

Таким образом, можно считать, что смектиты концентрируются в основном во фракции <0,01мм, а цеолиты – в алевритовой. Цеолитолиты на всех участках НМ содержат примерно одинаковое количество (27-30%) пелитовой фракции (табл.14). Наибольшее содержание фракции 0,1-0,01мм отмечается у цеолитолитов участков Гогвели (29,9% и Центральный (29,6%), наименьшее (19,6%) – у цеолитолитов участка Новый Кохб. Наиболее высоким содержанием фракции 1-0,1мм характеризуются цеолитолиты участков Новый и Новый Кохб (50%), наиболее низким (40,9%) – цеолитолиты участка Центральный. Монтмориллонитизированные породы участка Новый Кохб содержат наибольшее количество пелитовой

Таблица 13

*Гранулярный состав и карбонатность
(средние значения в весовых %)
цеолитолитов и ассоциирующихся с ними пород*

Породы	Карбонатность	Номенклатурные фракции (мм)			
		>1	1-0,1	0,1-0,01	<0,01
Цеолитизированные					
псаммитовые	1,5	0,2	45,5	34,1	20,3
алевритовые	2,4	0,2	30,3	47,2	22,5
пелитовые	3,2	0,0	28,7	29,8	40,9
известковые	6,4	0,0	38,2	27,5	34,3
Монтмориллонитизированные					
слабо известковые	5,5	0,0	19,1	20,1	60,7
сильно известковые	17,2	0,0	13,9	20,5	65,6
Смешанные					
(цеолит-монтмориллонитовые)	4,9	0,0	26,3	28,5	45,1

Таблица 14

*Гранулярный состав и карбонатность
(средние значения в вес. %) цеолитолитов
и ассоциирующихся с ними пород отдельных участков*

Участки	Породы	Карбонатность	Номенклатурные фракции (мм)			
			>1	1-0,1	0,1-0,01	<0,01
Южный	Цеолитизированные	2,5	0,2	42	27,5	30,5
	Монтмориллонитизированные	4,0	0,0	21,1	19,9	58,9
	Смешанные	3,1	0,0	30,8	30,4	38,8
Центральный	Цеолитизированные	2,0	0,1	40,9	29,6	28,8
	Монтмориллонитизированные	3,6	0,0	21,5	26,4	52,0
	Смешанные	2,8	0,0	38,6	24,9	35,8
	Цеолитизированные	3,0	0,2	50,1	20,4	29,2
Новый	Монтмориллонитизированные	4,5	0,0	25,5	20,5	53,3
	Смешанные	4,0	0,1	34,8	31,7	32,8
	Цеолитизированные	2,0	0,3	50,4	19,6	29,8
Нор Кохб	Монтмориллонитизированные	3,4	0,0	26,1	13,2	60,6
	Смешанные	3,1	0,0	36,4	33,0	30,6
	Цеолитизированные	1,8	0,2	42,8	29,9	27,3
Гогвели	Монтмориллонитизированные	3,8	0,0	20,8	20,2	58,9
	Смешанные	3,0	0,1	30,7	30,5	38,8

фракции (60,6%), наименьшее (52%) отмечается на участке Центральный. Самое высокое содержание (26,4%) в этих породах фракции 0,1-0,01мм отмечается на участке Центральный, самое низкое (13,2%) – на участке Новый Кохб. Среднее содержание в этих породах фракции 1-0,1 мм достигает 25,5% на участке Новый, на участке Гогвели оно составляет 20,8%. Максимальное количество пелитовой фракции (38,8%) содержат смешанные породы участков Южный и Гогвели, минимальное (32,8%) – породы участка Новый. Наиболее высокое содержание фракции 0,1-0,01мм в этих породах отмечается на участке Новый Кохб, самое низкое (24,9%) – на участке Центральный, максимальное содержание в них фракции 1-0,1мм (38,6%) отмечается на участке Центральный, наименьшее (30,7%) – на участках Южный и Гогвели. Как отмечалось, фракция >1 мм практически отсутствует во всех типах пород и на всех участках.

3.3.2. Петрография

В данном разделе приводится петрографическое описание цеолитолитов и пород, непосредственно тяготеющих к полям их развития, рассматриваются особенности их распространения на площади месторождения, характер замещения туфов цеолитами и взаимоотношение последних с другими вторичными минералами. Обобщенная характеристика исходных для цеолитолитов разностей пород НМ сведена в табл. 15.

Пемзово-пепловые цеолитизированные туфы установлены на средних уровнях разреза участка Гогвели в ассоциации с пепловыми туфами. Эта разновидность полностью относится к сваренным туфам и от других типов пород НМ отличается наиболее основным, трахиандезитовым составом. Размерность пемзово-пепловых туфов псефитовая, реже псаммито-алевритовая. Структура обломочная, эвтакситовая, облик ее определяется наличием витрокластов, порфиокластов (кислый плагиоклаз, кварц), литокластов (риолиты, андезиты), сцементированных тонкораздробленным стекловатым материалом. Суммарное содержание обломков составляет 60% поверхности шлифа, резко преобладают разнородные обломки стекла (рис.16). Последние представлены пемзой, крупными рогульками пепла, перлитом, а также округлыми, линзовидными пузырьками

Таблица 15

**Петрографические характеристики пирокластических
и пирокластически-осадочных пород
Ноемберянского месторождения**

Петрографические типы, размерность, текстура и структура Состав трахкаандезитовый	Распространение
Пемзово-пепловые туфы, псевофитовые, псаммито-алевритовые. Текстура звтакситовая, сваренная, структура витрокластическая. Связующая масса - тонкообломочный стекловатый материал, местами пепловой структуры. Чужеродные литокласти - риолиты (3-5%), родственные литокласти - андезиты, андезит-о-дациты (5%). Порфириокласти - плагиоклаз (до 2%), кварц (до 2%). Витрокласти - пемза (30-35%), перлит (10-15%), черепки и нераздробившиеся щепки однородного стекла (10%), стекло со сферолитами раскристаллизацией (до 5%) Состав дацит-риодакит-риолитовый	Единичные пласти на средних горизонтах рудовмещающей толщи (уч. Гогвели, скв. 19)
Литокристалловитрокластические туфы и игнимбриты, псевофитовые, псево-псаммитовые. Текстура звтакситовая, с деформацией и спеканием пеплового материала. Структура обломочная, связующая масса пепловая, псевдофлюидальная, без поровых промежутков. Чужеродные литокласти - андезиты (1-2%), кремнистая порода (1%), родственные литокласти - риодакиты, риолиты (3-8%). Порфириокласти - кислый плагиоклаз (5-10%), кварц (7-10%), биотит (2-3%), клинопироксен (до 5%). Витрокласти - пемза (10-12%), перлит (8-10%), раскристаллизованное в сферолит кисловое стекло (до 2%)	Пласти (25-40м) на нижних и средних горизонтах рудовмещающей толщи (Бердаван, уч. Гогвели, скв. 18, 24, 26, 27, уч. Новый Кохб), цемент вулканических конгломератов и брекчий
Кристалловитрокластические и витрокристаллокластические туфы, псаммитовые, псаммито-алевритовые. Структура обломочная, связующая масса пепловая, со следами слабого спекания, состоит из пепловых осколков, скрепленных стекловатой пылью. Порфириокласти - кислый плагиоклаз (5-10%), сандин (2-3%), кварц (10-15%), биотит (3-4%), амфибол (до 1%). Витрокласти - пемза (10-12%), перлит (8-10%), черепки кислого стекла (5-6%)	Мощные, монотонно чередующиеся пачки на средних и верхних горизонтах рудовмещающей толщи на всех участках
Витрокластические (пепловые) туфы, алеврито-пепловые, пеплитовые. Структура обломочная, связующая масса пепловая, без следов деформации пепловых осколков, скрепленных витрической пылью. Порфириокласти - кислый плагиоклаз (2-3%), кварц (2-3%), сандин (1%), биотит (1-2%). Витрокласти - пемза (5-6%) Фельзитовые туфы, пеплитовые, алеврито-пеплитовые. Структура реликтовая, пепловая, связующая масса базальтовая, полностью раскристаллизована в фельзитовый, криптокристаллический агрегат	Преобладающий тип на всех участках месторождения. Приурочен к средним, особенно в верхних горизонтам разрезов, поставленными переходами связан с кристалловитрокластическими разностями. Пересяживается с известняками Для продуктивной толщи - редкий тип, образует пласти, чередующиеся с известняками (верхние горизонты на уч. Кимарлы, скв. 25)
Витрокластические (пепловые) и пеплово-известковистые туфиты, алеврито-пеплитовые, пеплитовые. Структура обломочная. Связующая масса - пепловая, состоит из пепловых осколков, погруженных в тонкообломочный стекловатый материал или в криптокристаллический кальцитовый цемент. Кристаллопласти - обломочные зерна кальцита (3-5%), кислый плагиоклаз (2%), кварц (2-3%), биотит (до 1%). Витрокласти - пемза (2-3%). Органические остатки - раковинки и сферы фораминифер и орбитоидов (2-3%) Бентонитовые глины, пеплитовые, тонкодисперсные. Структура и текстура реликтовая пепловая. Сохранились редкие порфириокласти плагиоклаза, кварца, биотита, клинопироксена, а также раковинки фораминифер	Маломощные пласти на верхних горизонтах рудовмещающей толщи. Пересягиваются с известняками и витрокластическими (пепловыми) туфами Пласти мощностью до 15м, тесно ассоциирующиеся с витрокластическими цеолитизированными туфами

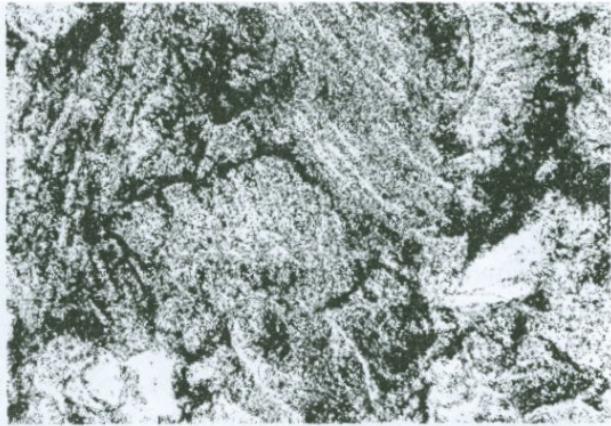


Рис.16. Цеолитизированный пемзово-пепловый туф с обломочной структурой. Обломки пемзы cementированы тонкораздробленным стекловатым материалом, частично замещенным монтмориллонитом и цеолитом

неразорвавшегося стекла. Все перечисленные обломки плотно спаяны, сдавлены в пластическом состоянии и образуют прерывистые псевдофлюидальные участки. По характеру вторичных минералов устанавливается, что обломки стекла имели первоначально различный состав. Обломки пемзы преимущественно монтмориллонитизируются, перлитовые участки зонально, вдоль концентрически-округлых трещин, замещаются игольчатым цеолитом и скрытокристаллическим монтмориллонитом, по крупным обломкам пепла развивается игольчатый цеолит (клиноптилолит) и, наконец, обломки пузыристого стекла замещаются анальцимом, водяно-прозрачным, с характерной шагреневой поверхностью и трещинками спайности по кубу (рис.21). Связующая масса пемзово-пепловых туфов равномерно замещена скрытокристаллическим монтмориллонитом с отдельными участками, где этот же минерал образует густо окрашенные, хорошо окристаллизованные агрегаты в виде округлых гранул и сферолитов.

Литокристалловитрокластические цеолитизированные туфы и игнимбриты дацитового, риодацитового состава характеризуются псевофитовой и псевофито-псаммитовой размерностью. Они образуют самостоятельные пласти на различных горизонтах рудовмещающей толщи (табл.15). Кроме того, данный тип туфов является цементом вулканических брекчий и конгломератов, которые четко страти-

фицированы и залегают обычно в основании рудовмещающей толщи. Текстура пород эвтакситовая, псевдофлюидальная. Обломки занимают 35-50% поверхности шлифа и представлены литокластами, витрокластами и порфирокластами. Связующая масса пепловая, со следами деформированности пепловых частиц в пластическом состоянии. Обломки пород обычно представлены родственными включениями — риолитами с микрофельзитовой, микролитовой, гиалиновой, микропойкилитовой и сферолитовой микроструктурами. В разностях, являющихся цементом туфоконгломератов, состав литокластов более разнообразен. В них, наряду с указанными, появляются андезиты с мандельштейновой текстурой и обломки цеолитизированных агрегатов лучисто-перистого строения типа сколецитовых сростков. Обломки кристаллов представлены кислым плагиоклазом, кварцем, реже биотитом и роговой обманкой, в единичных случаях — клинопироксеном. Они раздроблены, растиасканы, чешуйки биотита ориентируются вдоль линий псевдофлюидальности. Изредка отмечаются кластические зерна кальцита. Обломки стекла разнородны и отличаются по текстуре, форме, показателю преломления, а также по особенностям вторичных минералов. Наиболее часты обломки пемзы и перлита. Пемза имеет деформированный, удлиненно-пластинчатый облик с пламевидными окончаниями. Вдоль трубчатых пор в одних случаях видно послойное замещение монтмориллонитом и изотропным игольчатым клиноптилолитом (рис.17), в других — одним лишь монтмориллонитом. Обломки перлитового стекла имеют округлую форму и характерную микротрециноватость, внутренние концентрические зоны замещены лучистым игольчатым цеолитом, внешние — криптокристаллическим или волокнистым монтмориллонитом. Встречаются также обломки стекла со сферолитовой раскаристализацией и новообразованиями кристобалита (тридимита) и халцедона. Связующая масса имеет пепловую структуру, заметно искаженную, и состоит из рогульчатых, серповидных пепловых частиц и промежуточной тонкораздробленной массы. Количественные соотношения их непостоянны. В спекшихся разностях пепловые обломки существенно преобладают и вследствие сваривания деформируются, удлиняются с образованием прерывистых полос течения. В слабо спекшихся разностях промежуточная масса, напротив, количественно преобладает. Характерной для облика



а



б

Рис. 17. Цеолитизированные литокристалловитрокластические туфы дакитового и риолит-дакитового состава.
Цеолит и монтмориллонит развиваются зонально, вдоль трубчатых пор (а), а также по пепловым частицам связующей массы (б) в виде радиально-лучистых или изотропных агрегатов

связующей массы является четкая оторочка высокодвупреломляющего волокнистого монтмориллонита вокруг каждой пепловой частицы. Последние избирательно замещены игольчатого облика изотропными агрегатами цеолита, нарастающего с противоположных стенок к центру. Промежуточная витрическая пыль преимущественно замещается монтмориллонитом в виде скрытокристаллических, слабо поляризующих агрегатов или округлых высокодвупреломляющих гранул.

Кристалловитрокластические и витрокристаллокластические цеолитизированные туфы имеют устойчивый химический состав, отвечающий риолитам и риодакитам (табл. 15). Размерность их псаммитовая, псаммито-алевритовая. В отличие от предыдущего петрографического типа, данная разность образует мощные, монотонно чередующиеся пачки во всех изученных разрезах НМ. Среди них по количественному содержанию порфирокластов и витрокластов могут быть выделены кристалловитрокластические и витрокристаллокластические туфы, связанные постепенными переходами. Под микроскопом породы имеют обломочную структуру и состоят из однородных по размеру обломков кристаллов и вулканического стекла, скрепленных пепловой связующей массой. Обломочная часть составляет 10-30% поверхности шлифа. Обломки кристаллов представлены прозрачным, неизмененным кислым плагиоклазом, санидином, кварцем, биотитом, реже роговой обманкой. Изредка отмечаются кластические зерна кальцита. Обломки стекла представлены пемзой с характерными трубчатыми порами. Часть их нацело замещена зеленовато-бурым монтмориллонитом, другая — полностью лимонитизирована. Связующая масса имеет пепловую структуру. Ее облик определяется серповидными, рогульчатыми, округлыми обломками стекла, скрепленными нацело монтмориллонитизированной промежуточной массой, отвечающей витрической пыли. Пепел оконтуривается тонкой четкой каемкой монтмориллонита с высоким двупреломлением. В витрокристаллокластических туфах устанавливаются следы слабого спекания, в результате чего пепловые частицы деформируются, изгибаются, как бы приспосабливаясь друг к другу. В кристалловитрокластических туфах первичная пепловая структура почти не искажена. Частицы пепла замещаются игольчатыми, тонкопризматическими агрегатами изотропного цеолита, в более крупных обломках (рис. 21) можно наблю-

дать зональное замещение, когда от краевых зон с однородным игольчатым цеолитом к центру разрастаются лучистые, шестоватые и затем – призматические индивиды слабо двупреломляющего цеолита. Промежутки между пепловыми обломками заняты слабо анизотропной неиндивидуализированной массой с округлыми гранулами темно-окрашенного монтмориллонита с высоким двупреломлением. В некоторых, сравнительно крупных пепловых обломках устанавливается концентрически зональное замещение – наружная кайма сложена лучистым цеолитом, к центру она смениется зоной прозрачного изотропного цеолита, из которой разрастаются призматические, шестоватые индивиды водяно-прозрачного цеолита. В них же отмечаются новообразования чешуйчатого голубовато-зеленого селадонита. Промежуточная масса, скрепляющая пепел, состоит из бледно-зеленоватого скрытокристаллического монтмориллонита, на однородном фоне которого обособляются округлые зерна – гранулы индивидуализированного, густо окрашенного кристаллического монтмориллонита.

Вытрокластические (пепловые) цеолитизированные туфы распространены на НМ значительно больше, чем прочие типы пород. Состав их варьирует от риодацитов до риолитов. Размерность алеврито-пелитовая, пелитовая, структура реликтовая, тонкообломочная. Постепенными переходами они связаны с кристалловитрокластическими разностями, слагая главным образом верхние части мощных пачек и залегая в виде отдельных пластов, мощностью 20-25м на верхних горизонтах рудовмещающей толщи. Породы характеризуются наличием обломков фенокристаллов кислого плагиоклаза (5-10% поверхности шлифа), кварца, биотита и пемзы, скрепленных основной массой. В последней частицы пеплового материала, близкие по размеру (0,01-0,03мм), практически не деформированы и сохранили характерные серповидные, рогульчатые или пластинчатые формы. Пепел погружен, в свою очередь, в светлую распыленную массу, которая замещается тонкочешуйчатым, слабо индивидуализированным монтмориллонитом. Характерны яркие зеленовато-голубые монтмориллонитовые каемки вокруг каждой пепловой частицы, подчеркивающие детали микроструктуры пород (рис.18). При большом увеличении можно видеть замещение пепловых осколков тончайшими игольчатыми или волокнистыми агрегатами изотропного цеолита, которые развиваются в направлении от краев,

постепенно разрастаясь и укрупняясь к центру. Местами цеолитовые агрегаты замутнены вследствие пелитизации, к центру обломков из этих агрегатов вырастают одиночные длиннопризматические прозрачные кристаллы.

Витрокластические пепловые цеолитизированные туффиты тесно примыкают к предыдущей группе пород и обладают сходными с ними составом и микроструктурой (табл.15). В некоторых разностях пепловых туффитов микроструктура характеризуется преобладанием связующей массы, состоящей из близких по размеру (0,03-0,06мм), беспорядочно расположенных пепловых частиц, скрепленных стекловатой пылью. В алеврито-пелитовых разностях отмечаются порфирокласти кислого плагиоклаза, кварца, биотита, кластические окатанные зерна кальцита, а также обломки пемзы и целые раковинки и сферы фораминифер и орбитоидов (рис.19). Обломочная часть сцепментирована пепловой связующей массой.

Пеплово-известковистые туффиты имеют сравнительно ограниченное распространение и обнаружены в верхних частях разреза скв.79. Это переходные породы между пепловыми туффитами и известняками, состоящие из пеплового материала, сцепментированного мелкозернистым кальцитом, причем цемент количественно преобладает.

Фельзитовые туфы на НМ имеют ограниченное распространение. В виде трех самостоятельных пластов, чередующихся с известняками, они установлены в скв.25 участка Новый Кохб, где подстилаются мощной пачкой кристалловитрокластических туфов. По химическому составу эти породы заметно отличаются от всех типов туфов более высокой кремнекислотностью, отвечающей кварцевым риолитам (табл.15). Структура породы пелитовая. Под микроскопом устанавливается реликтовая пепловая структура. Порода сложена близкими по размеру тончайшими пепловыми частицами (менее 0,01мм) и промежуточной стекловатой пылью. Это улавливается благодаря дисперсионному эффекту на их контактах, при этом пепловые обломки имеют более низкий показатель преломления. И пепловой материал, и промежуточная масса одинаково раскристаллизованы в криптофельзитовый агрегат.

Бентонитовые глины встречаются в тесной пространственной и генетической связи с цеолитолитами. Они образуют пласти мощностью 0,2-15м, которые в разрезе или по простирианию иногда

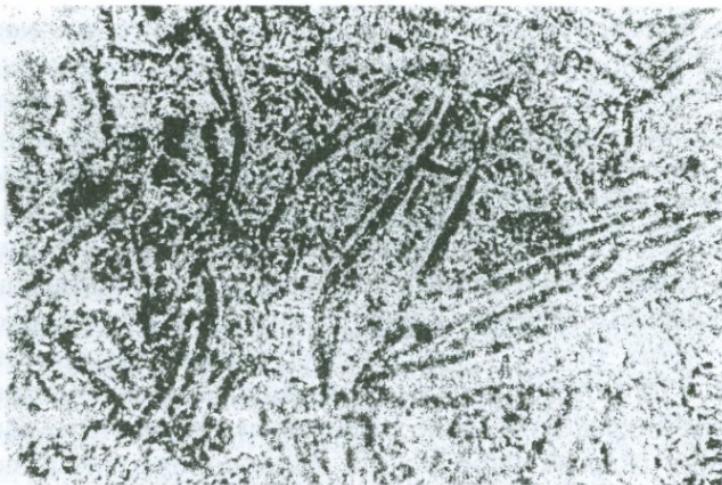


Рис.18. Цеолитизированный витрокластический (пепловый) туф риолитового, риодацитового состава. Пепловые осколки замещены игольчатым или волокнистым цеолитом; монтмориллонит образует каемки вокруг пепловых частиц

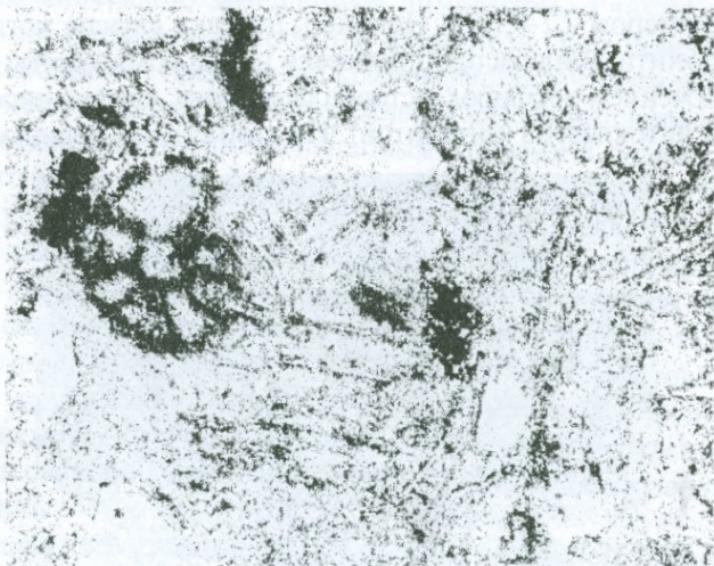


Рис.19. Цеолитизированный пепловый туффит. Преобладает связующая масса, в которую погружены обломки кислого плагиоклаза, кварца, кальцита, раковины микрофауны

замещаются цеолитизированными туфами. Существует непрерывный ряд превращения пемзово-пепловых туфов в бентонитовые глины. Последние отличаются от туфов лишь полнотой разложения стекловатой составляющей и, как правило, сохраняют реликтовые структурно-текстурные признаки туфов: витрокластические (рис.20), кристалловитрокластические и другие структуры, флюидальные, ячеистые, петельчатые и другие текстуры. В глинах отмечены измененные обломки порфиритов, плагиоклаз, кварц, деформированные чешуйки биотита, пироксен, реже циркон, апатит, магнетит, хлорит. Содержание обломочной части колеблется от 2 до 12% объема породы. В глинистой основе встречаются раковины микрофауны, часто замещенные кремнистым минералом, скопления гидроокислов железа. Монтмориллонит развивается главным образом по тонкой витрической пыли связующей массы, а также в виде мелких чешуек вокруг пемзовых частиц, вдоль трубчатых пор и трещин, по самим пемзовым и пепловым обломкам со стекловатой массой. В последнем случае он образует сравнительно крупные чешуйки и волокнистые агрегаты буровато-зеленого цвета размером 0,2-0,3мм. Наконец, нередки случаи, когда монтмориллонитизация распространяется на все компоненты породы, за исключением порфирокластов (плагиоклаза, кварца, пироксенов) и части литокластов (андезитов). На этой стадии детали структур



Рис.20. Бентонитовые глины с реликтовой витрокластической структурой и слабо ориентированной текстурой

и текстур исходных пород, как правило, не сохраняются. Часто монтмориллонит встречается в ассоциации с кремнистыми минералами и цеолитами.

Конгломераты залегают обычно в основании рудовмещающей толщи (разрезы к северо-востоку от с. Калача, скважины 27, участка "Новый Кохб и др."). Разнородные обломки имеют полуугловатый и окатанный облик. Обломки представлены риолитами с микропойкилитовой, микролитовой, фельзитовой микроструктурами, флюидальными дацитами, андезитами, крупнозернистыми известняками, халцедоном, порфирокластами плагиоклаза и клинопироксена, частицами пемзы. Цемент породы представляет собой кластический необработанный материал и состоит из смеси зерен кварца, плагиоклаза, кальцита, иногда анальцима.

Полимиктовые песчаники тесно ассоциируются с конгломератами. Сложенны они частицами псевфитовой и псаммитовой размерности. Обломки хорошо окатаны, нередко оконтуриваются хлоритом. Среди них устанавливаются зерна полевых шпатов, рудных и темно-цветных минералов, замещенных лимонитом, а также обломки андезитов, риолитов, кварцитов, фельзитов. Тип цементации – базальный, цемент представлен криптокристаллическим кальцитом, иногда цеолитизированным пирокластическим материалом.

Известияки чередуются с пепловыми туфами и туффитами или образуют мощные протяженные пласти (относящиеся к нижнему кампану). Под микроскопом видна криптокристаллическая однородная кальцитовая масса, в которой рассеяны зерна кристаллического кальцита, раковинки фораминифер и орбитоидов, размером 0,3-0,4мм. Встречаются также оолиты концентрически-скорлуповатого строения. Их внешняя кайма сложена сферолитово-волокнистым кальцитовым агрегатом, внутренняя зона – крупнокристаллическим кальцитом. Вдоль неравномерно распределенных пятнистых и слоистых участков часто наблюдается интенсивная лимонитизация.

Завершая петрографическое описание, подчеркнем, что многообразие цеолитизированных туфов НМ может быть сведено к двум главным петрографо-генетическим типам, краткая характеристика которых приводится ниже.

1. Кристалловитрокластические и витрокластические (пепловые) туфы и туффиты характеризуются алеврито-пелитовой, пелитовой

размерностью, отсортированностью и однородным размером обломков кристаллов и стекла; при этом кристаллы являются обломками порфировых вкрапленников самой магмы. Примесь кластического материала в них представлена той же размерности зернами кальцита и слабо переотложенными фаунистическими остатками (фораминиферами, реже орбитоидами). Первичная обломочная структура этих пород выражена четко, облик их определяется серповидными, рогульчатыми формами, отвечающими обломкам стенок сферических пузырьков стекла. Этот пепловый материал погружен в стекловатую, чрезвычайно тонкообломочную массу, соответствующую вулканической пыли. Пепел и промежуточная масса в свежих образцах различаются по показателю преломления. При этом, судя по сравнительно низкому показателю преломления, пепловые обломки отвечают более кислому стеклу ($72\text{--}73\%$ SiO_2), а промежуточное стекло — более основному (68% SiO_2). В измененных образцах это различие составов подчеркивается различными типами поздних преобразований: преимущественной цеолитизацией пепла и монтмориллонитизацией промежуточной массы.

2. Литовитрокристаллокластические и пемзово-пепловые туфы характеризуются псевфитовой, псевфито-псаммитовой размерностью и имеют неотсортированный или слабо отсортированный облик. Слагающие их неоднородные по размеру обломки пород, кристаллов и вулканического стекла отличаются большим разнообразием. При этом обломки пород и кристаллов отвечают как родственным включениям (риолиты, кислый плагиоклаз, кварц, биотит, реже роговая обманка), так и чужеродным (андезиты, кварциты, клинопироксен). Среди обломков вулканического стекла выделяются пемза, перлит и пузыристое стекло. Они отличаются по показателям преломления (обломки пузыристого стекла и перлита более кислые) и по типу вторичных преобразований (пемза обычно монтмориллонитизируется или послойно замещается цеолитом и монтмориллонитом, перлит и пузыристое стекло цеолитизируются и по окружным трещинкам монтмориллонитизируются). Однако наиболее характерной микроструктурной особенностью рассматриваемой группы является искаженность обломочной структуры и эвтакситовый, псевдофлюидальный облик связующей массы. Хорошо выраженное субпараллельное расположение искривленных и сплющенных обломков пемзы и пепла, появление прерывистых линий течения,

вдоль которых происходит дробление фенокристаллов, обусловлены процессами легкого сваривания и деформации в пластичном состоянии. Более интенсивный процесс сваривания проявлен в своеобразных, существенно стекловатых пемзово-пепловых туфах.

Приведенные характерные признаки двух главных разновидностей цеолитизированных туфов НМ позволяют относить их к различным генетическим типам, выделенным К.Россом и Р.Смитом [72] в группе туфов пепловых потоков. Первая разновидность отвечает туфам, состоящим из "пепла выпадения", вторая обнаруживает сходство с туфами, сложенными "пеплом течения". Образование тех и других следует связывать с эксплозивными взрывами вспученной стекловатой магмы риолитового, риодацитового состава, которая, в силу исключительно высокой газонасыщенности, обладала первичной неоднородностью отдельных струй стекла и различным характером распределения газовой фазы. Очевидно, эти различия определили заметную неоднородность собственно стекловатого материала обеих разновидностей туфов. В процессе образования туфов (и туффитов) из "пепла выпадения" неоднородный по составу пирокластический материал был дегазирован и испытал сильное охлаждение, осаждаясь или в виде самостоятельных прослоев, или смешиваясь с известковистыми осадками. Этот генетический тип отвечает наиболее удаленным от вулканического центра фациям или фиксирует сравнительно слабые эксплозивные выбросы. Туфы же, образовавшиеся из "пепла течения", отличались длительной сохранностью тепла и значительной части летучей фазы, что обусловило сваривание контактов обломков и переход их в пластичное состояние. Этот генетический тип характеризует фации, расположенные вблизи вулканического центра или связанные с наиболее мощными эксплозивными выбросами.

Все типы цеолитизированных туфов сохраняют первичный текстурный рисунок. Скорее всего замещение и последующая перекристаллизация туфового субстрата происходит без заметного пространственного перемещения компонентов и нарушения границ между первичными обломками. Литокласты и порфирокласты остаются преимущественно свежими и вторичные изменения захватывают почти исключительно витрокластику — метастабильную стекловатую фазу. Последняя характеризуется первичной неоднородностью состава. В туфах устанавливается, по крайней мере, три типа вул-

канических стекол, различающихся кремнекислотностью. К первому типу относятся пепловые и перлитовые обломки ($72\text{--}74\%$ SiO_2), отвечающие вспученным, пузыристым стекловатым струям, обогащенным щелочами и летучими (в частности, водой), которые некоторое время еще удерживались в стекле после выпадения пепла. Этот тип стекла замещается клиноптилолитом, стильбитом или анальцимом, появление которых в качестве породообразующих фаз определялось геохимическими условиями среды минералообразования, о чем подробнее будет изложено в разделе о генезисе цеолитовых туфов. Ко второму типу относятся обломки пемзы с характерной трубчато-пористой, волокнистой текстурой и тонкораздробленное вулканическое стекло, скрепляющее пепловый материал в связующей массе. Этот тип стекла более основной по составу ($66\text{--}68\%$ SiO_2) и преимущественно монтмориллонитизируется. В спекшихся разностях, вследствие экзотермических окислительных процессов, он нередко замещается гематитом или гётитом. Тонкопористый и тонкораздробленный характер этого типа стекла, очевидно, свидетельствует о процессах его быстрой дегазации при извержении. Отметим, что в грубообломочных туфах (литокристалловитрокластических и пемзово-пепловых) крупные обломки пемзы зачастую неоднородны и сложены чередующимися полосами стекол первого и второго типов. Третий тип стекла сравнительно редок и встречается в грубообломочных фациях. Это вязкое, резко обогащенное кремнекислотой стекло, для которого характерна частичная раскрystаллизация с образованием сферокристаллов кристобалита или халцедона.

Рассмотрим микроструктурные проявления вторичных изменений, избирательный характер которых схематически представлен на зарисовках шлифов (рис.21).

На зарисовке "н" приведена деталь строения цементирующей массы в слабо измененном пепловом туффите. Видны пепловые осколки свежего (нецеолитизированного) стекла (I тип), промежутки между которыми заняты стекловатой пылью (II тип). Далее можно видеть, что эти исходные субстраты претерпевают по крайней мере две последовательные стадии изменения. Первая стадия — замещение фрагментов более кислого стекла цеолитами в виде волокнистых, параллельно-игольчатых или радиально-лучистых агрегатов клиноптилолита или стильбита, прорастающих обломки

от стенки до стенки. Одновременно более основное по составу промежуточное стекло замещается скрыто-кристаллическим бледно-зеленоватым монтмориллонитом (рис.21, а,в,с,т). Эта стадия проявлена во всех туфах НМ, но для пелитовых разностей она является единственной. Вторая стадия – стадия перекристаллизации, как бы пространственного перемещения и укрупнения новообразованных кристаллических индивидов клиноптилолита и монтмориллонита. Она особенно четко проявлена в грубообломочных фациальных разностях. В крупных пепловых обломках (рис.21,б,д,е, ж,з) за зоной параллельно-волокнистого клиноптилолита появляется “срединная просечка” (по терминологии А.Г.Жабина, 33), в которой формируются мелкие друзы и срастания тонкопризматических, прозрачных кристаллов клиноптилолита. В дацитовых и риодацитовых пепловых туфах на этой стадии появляется филлипсит, а в кварц-риолитовых фельзитовых туфах – морденит. Образование этих агрегатов может быть связано с поступлением новых порций вещества из поровых растворов по обоим контактам обломков. В промежуточной массе и в пемзовых обломках на второй стадии появляются скопления округлых комочеков и гранул (рис.21,к,л,м,р), представляющих собой тонкие сферолитовые или чешуйчато-пластинчатые агрегаты высокодвупреломляющего темно-зеленого монтмориллонита. По контактам пепловых частиц разрастаются хорошо раскристаллизованные чешуйчато-волокнистые или гранулярные агрегаты монтмориллонита (рис.21,д,е,ж). С этой же стадией следует связывать появление селадонита, развивающегося в виде сине-зеленоватых чешуйчатых, розетковидных агрегатов по стеклу I типа. В крупных неоднородных обломках пемзы, характерных для грубообломочных спекшихся туфов, обе стадии вторичных изменений проявлены вдоль разных полос, которые последовательно замещены различными по степени кристалличности агрегатами монтмориллонита и игольчатыми, радиально-лучистыми агрегатами клиноптилолита или стильбита (рис.21, о,п,р,у).

Степень сохранности первичной текстуры изученных туфов, характер вторичных изменений и состав минеральных новообразований позволяют указанные две стадии соотносить с диагенетической и начальной катагенетической. Очевидно, на последней стадии активность калия, кремнезема и магния в значительной мере сохраняется.

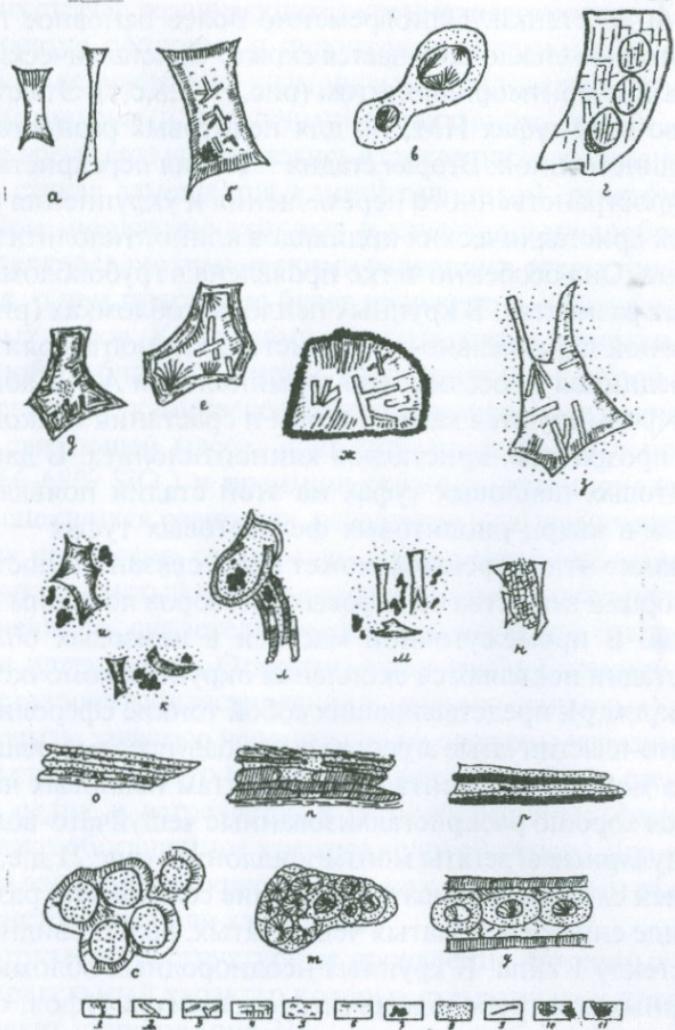


Рис.21. Особенности замещения различных типов стекла вторичными минералами в цеолитизированных туфах
Ноемберянского месторождения

Условные знаки

1. Радиально-лучистые агрегаты клиноптилолита и стильбита.
2. Игольчатые агрегаты клиноптилолита и стильбита.
3. Призматические прозрачные кристаллы клиноптилолита.
4. Агрегат анальцима.
5. Изотропное стекло.
6. Волокнистые, волокнисто-чешуйчатые агрегаты высокодвупреломляющего монтмориллонита.
7. Гранулы высокодвупреломляющего монтмориллонита.
8. Скрытокристаллические агрегаты монтмориллонита.
9. Кайма монтмориллонита.
10. Тонкораздробленная вулканическая пыль в связующей массе.
11. Агрегаты селадонита.

3.3.3. Минералогия

Выявленные в цеолитолитах НМ минералы разделяются на седиментационные, диагенетические и ортомагматогенные генетические типы. К первому типу относятся опал, кальцит, ко второму — клиноптилолит, стильбит, анальцим, морденит, филлипсит, монтмориллонит, селадонит, хлорит, халцедон, кристобалит, барит, целестин, пирит, гидроокислы железа, к третьему — вулканическое стекло, плагиоклаз, кварц, биотит, пироксены, амфиболы, апатит, циркон, ильменит+хромит, магнетит. Содержание минералов тяжелой фракции составляет 0,5-2% объема пород. Наиболее распространенными минералами этой фракции являются: гидроокислы железа (до 100%), магнетит (до 50%), ильменит+хромит (до 20%), биотит (до 5%), реже встречаются пироксены, амфиболы. Основу легкой фракции слагают цеолиты (до 80%), глинистые минералы (до 80%), в меньшей мере — плагиоклазы (до 10%), вулканическое стекло (до 5%), биотит (до 5%). Ниже приводится более подробная характеристика минералов цеолитовой группы.

Клиноптилолит встречается почти постоянно во всех бентонитизированных и цеолитизированных породах; в последних нередко является единственным породообразующим минералом, достигающим более 70% объема породы. На рентгенограммах (табл.16) фиксируется серия характерных для этого минерала интенсивных рефлексов с $d_{(020)}=8,92-9,0 \text{ \AA}$; $d_{(002)}=7,97 \text{ \AA}$; $d_{(132)}=3,96-3,97 \text{ \AA}$; $d_{(042)}=3,90 \text{ \AA}$; $d_{(044)}=2,97-2,98 \text{ \AA}$. Как известно, структуры клиноптилолита и гейландита весьма близки (по существу эти минералы изоструктурны) и поэтому данные рентгеновского анализа не всегда достаточны для их идентификации. Но они существенно отличаются по термохимическим свойствам — характеру дегидратации и термической стабильности, что, в сочетании с другими данными, позволяет диагностировать их более уверенно. При нагревании дегидратация клиноптилолита происходит непрерывно и не сопровождается существенным изменением структуры вплоть до 750-800°C. Максимум низкотемпературной эндотермической реакции обычно располагается в области 200°C; в результате этой реакции теряется основная часть воды. До 500°C клиноптилолит

Таблица 16

Результаты рентгеновского анализа алевритовой фракции клиноптиолитовых пород

Гогвели				Нор Кохб							
обр.1н		обр.3н		обр.44н		обр.58н		обр.66н		обр.78 н	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
7	9,01	6	9,0	6	9,0	2	15,2	5	9,0	7	9,01
4	7,90	3	7,90	5	7,90	6	9,00	5	7,90	2	5,88
3	7,60	3	7,20	3	6,50	3	7,24	3	6,80	4	4,63
3	6,76	3	6,70	3	5,26	3	6,50	3	6,50	2	4,49
2	5,82	2	5,10	3	5,13	3	5,15	2	5,15	5	4,24
2	5,26	4	4,04	4	4,49	4	4,49	4	4,65	4	3,96
3	5,10	5	4,27	2	4,27	3	4,27	4	4,49	4	3,78
3	4,64	5	3,97	5	3,97	6	3,97	3	4,27	4	3,46
3	4,49	5	3,91	2	3,75	2	3,75	6	3,97	10	3,34
3	4,34	8	3,34	2	3,42	2	3,42	2	3,75	4	3,22
3	3,96	4	3,21	10	3,34	10	3,34	2	3,42	4	3,00
6	3,91	4	3,17	4	3,21	4	3,21	10	3,34	2	2,92
1	3,75	4	2,97	3	3,17	3	3,17	4	3,21	2	2,76
1	3,62	5	2,79	2	3,07	2	3,07	3	3,17	4	2,58
2	3,55	3	2,58	4	2,97	4	2,97	4	2,97	4	2,46
4	3,41	3	2,46	2	2,80	2	2,79	2	2,80	4	2,28
4	3,42	2	2,28	2	2,73	2	2,72	2	2,73	1	2,24
5	3,34	2	2,13	2	2,67	2	2,65	2	2,67	2	2,167
4	3,17	4	1,82	4	2,57	4	2,57	4	2,569	3	2,129
3	3,08	3	1,54	4	1,818	4	1,817	4	1,817	2	1,980
6	2,97			2	1,541	2	1,541	2	1,541	5	1,818
4	2,79									3	1,796
3	2,57									4	1,541
2	2,43										

сохраняет способность регенерировать до 91% потерянной воды, стабильность кристаллической решетки, трехмерность каркаса и основные физико-химические характеристики [15,17,26,174, 177]. При температуре 600-900°C происходит разрушение каркаса на отдельные блоки и образование метастабильного, близкого к аморфному, продукта [144]. И только при 900-1200°C происходит полная аморфизация минерала, распад структурных блоков и разупорядочение кремне-алюмокислородных тетраэдров. Иначе ведет себя гейландит, дегидратация которого протекает ступенчато и отражается на структуре минерала. Соответственно на термограммах этого минерала фиксируются два эндоэффекта: широкий с максимумом около 200°C и узкий с максимумом при 350°C, вызванных переходом минерала в аморфное состояние. На кривых нагревания цеолитолов НМ (рис.22,23) этот эндотермический пик отсутствует, т.е. они более характерны для клиноптилолита. На приведенных термограммах фиксируется еще один эндоэффект с максимумом около 800°C, что, вероятно, связано с частичным разрушением решетки минерала и с образованием полуаморфного метацеолита. На рис.22,23 слева представлены термограммы фракции <0,001мм, справа – фракции >0,001мм тех же образцов. Как правило, на кривых нагревания тонкой фракции низкотемпературные эндотермические пики сравнительно более узкие и удлиненные; кроме того, на этих кривых фиксируется еще один эндотермический пик в интервале 640-740°C, который обычно отсутствует на термограммах крупной фракции и вызван удалением кристаллизационной воды. Указанные особенности свидетельствуют о наличии монтмориллонита в этих образцах и о том, что последний концентрируется в тонкой фракции, а клиноптилолит – преимущественно во фракции >0,001мм. Это подтверждается и данными рентгеновского анализа. Монтмориллонитовые рефлексы практически отсутствуют на рентгенограммах фракции >0,001мм; судя по этим рентгенограммам, в ней концентрируются в основном цеолиты. В результате электронографического исследования тонкой фракции более 50 образцов цеолитолов установлены только параметры элементарной ячейки монтмориллонита; клиноптилолитовые рефлексы не улавливаются. На электронномикроскопических снимках этой фракции клиноптилолитовых пород (рис.24) фиксируются преимущественно изометричные частицы, почти непрозрачные для

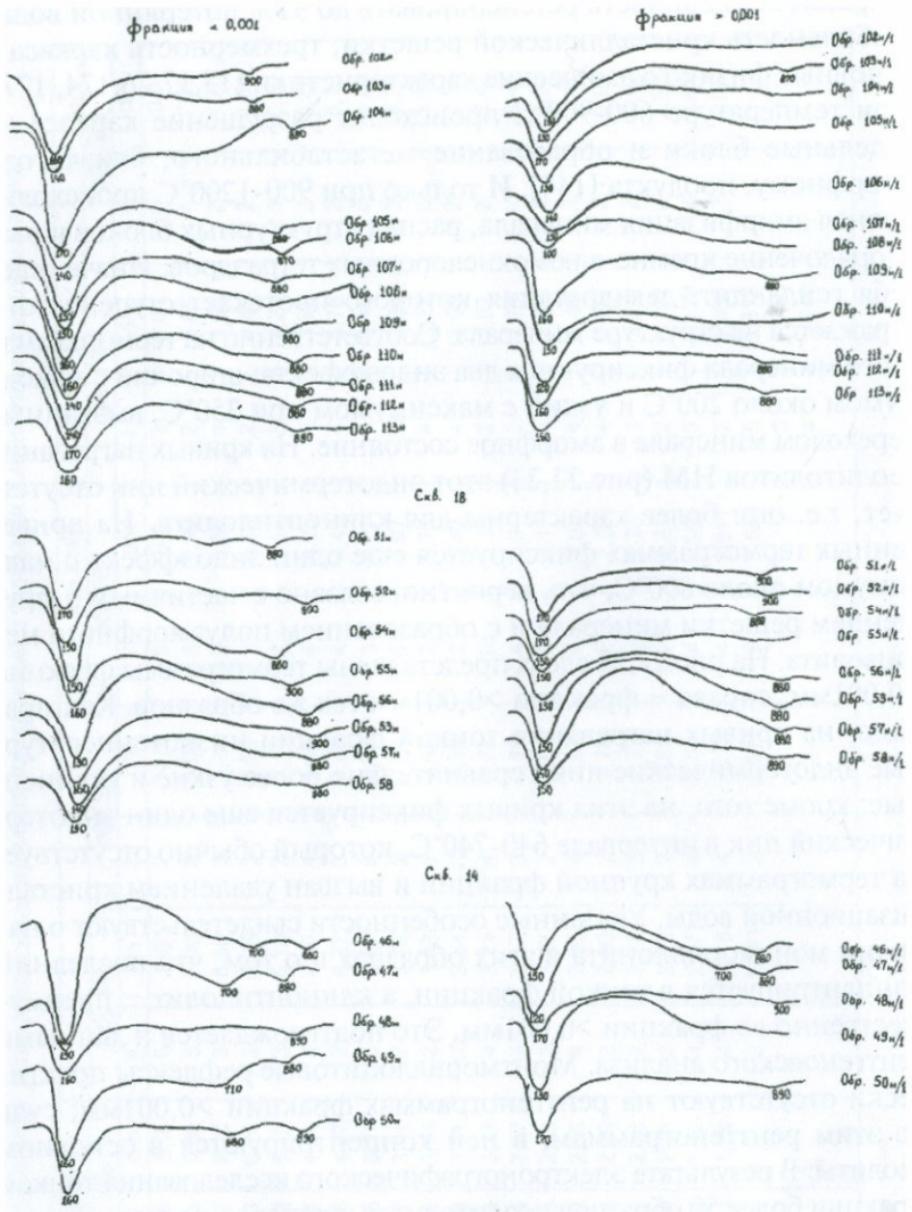


Рис.22. Термограммы пелитовой и алевритовой фракций клиноптилолитовых (обр.58н, 108н, 113н), стильбитовых (обр.51н, 52н, 56н) пород и цеолитолитов смешанного состава (участки Центральный и Новый Кохб)

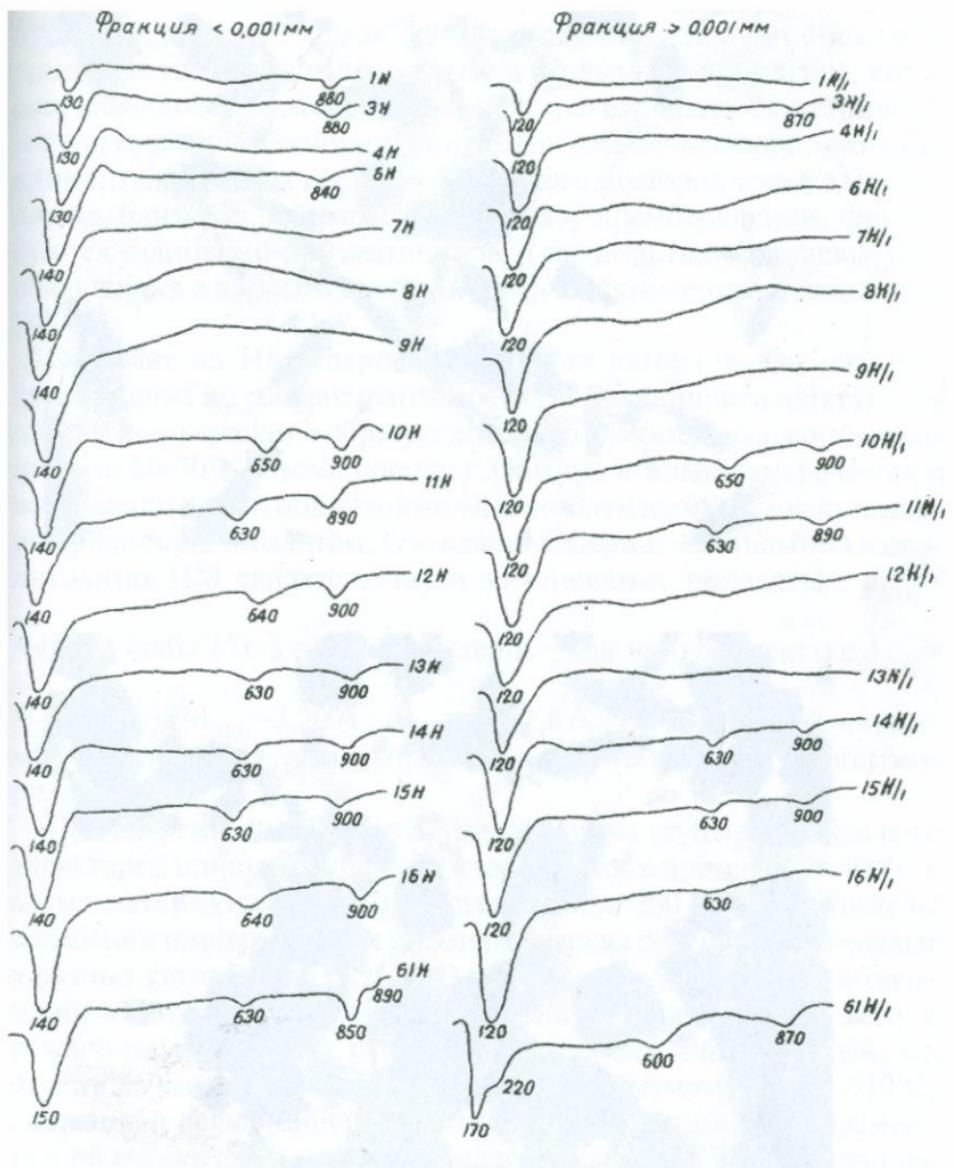


Рис.23. Термограммы пелитовой и алевритовой фракций клиноптило-литовых (обр. 1н, 3н), стильбитовых (обр. 6н, 7н, 61н), анальцимовых (13н) пород и цеолитолитов смешанного состава (участки Гогвели и Новый Кохб)

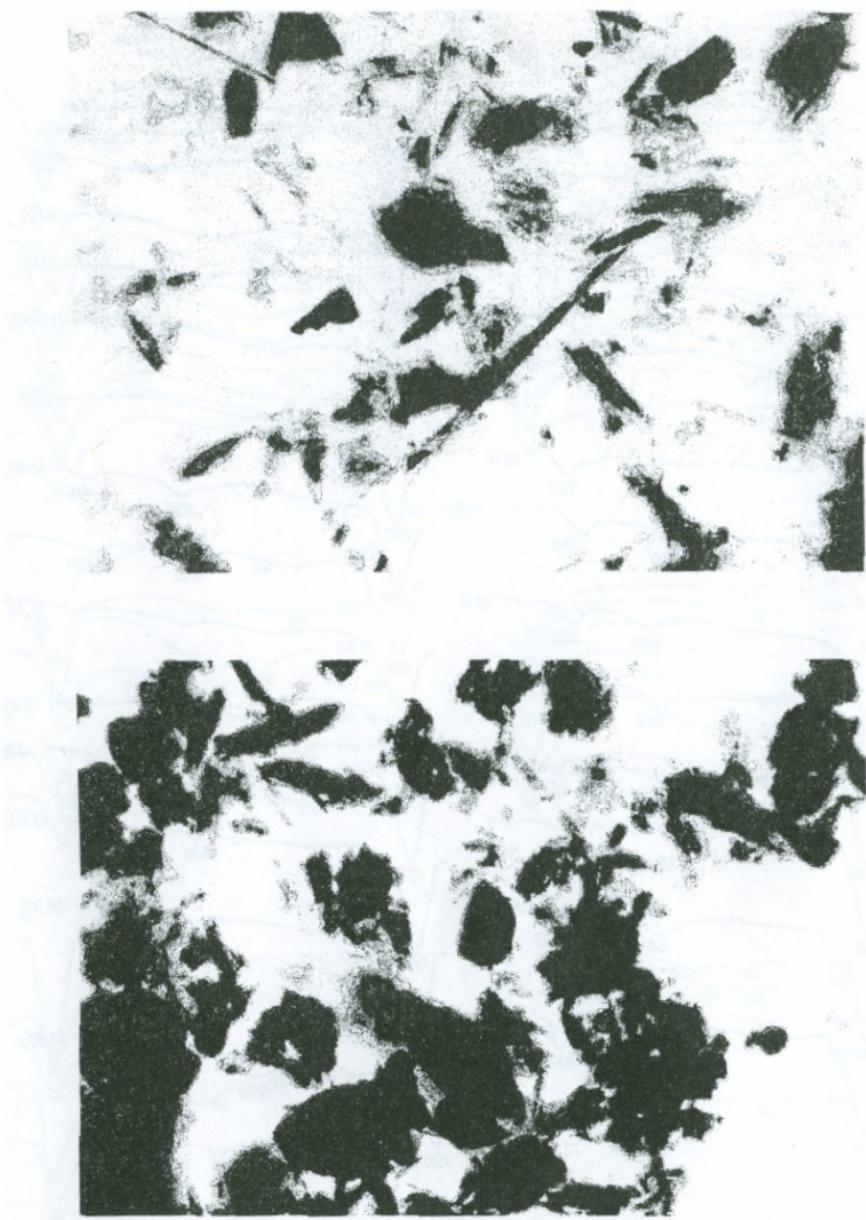


Рис.24. Электронномикроскопические снимки суспензий клиноптиолитовых пород. Вверху – фр.>0,01мм
внизу – фр.<0,01мм (участок Новый Кохб)

электронов, а на снимках фракции $>0,001\text{мм}$ — прозрачные удлиненные кристаллы. Можно думать, что клиноптиолит образует в основном удлиненно-шестоватые и игольчатые кристаллы, которые находятся в тесной агрегации со сравнительно изометричными частицами монтмориллонита. На просвечивающих снимках клиноптиолитовых пород из Айдагского месторождения Азербайджана, близкого по возрасту и генезису ноемберянским, фиксируются удлиненно-призматические и таблитчатые кристаллы, развивающиеся в поровом пространстве и по фрагментам пирокластов [100].

Стильбит на НМ впервые обнаружен авторами. Он является здесь вторым по распространенности (после клиноптиолита) цеолитовым минералом и образует довольно значительные концентрации (до 60-70% объема породы). Обычно стильбит встречается в ассоциации с монтмориллонитом, клиноптиолитом, низкотемпературным кристобалитом. О высоком содержании стильтита в цеолитолитах НМ свидетельствуют интенсивные рефлексы с $d_{(041)} = 4,06 \text{ \AA}^\circ$ (табл. 17), а также характерные для него рефлексы с $d_{(220)} = 4,6-4,7 \text{ \AA}^\circ$; $d_{(403)} = 3,20 \text{ \AA}^\circ$; $d_{(314)} = 2,7-2,8 \text{ \AA}^\circ$. На этих рентгенограммах фиксируются также отражения клиноптиолита и монтмориллонита.

При нагревании стильтит дегидратируется ступенчато. Для него характерен широкий эндотермический пик в пределах 50-400°C с двумя максимумами — соответственно при 200 и 500°C. Пределы колебания температур этих эндотермических реакций не совпадают у разных авторов [15, 17, 26, 174], что, вероятно, связано с обменными катионами, удерживающими низкотемпературную воду с различной силой. Для стильтита характерен также слабый, но отчетливо выраженный экзоэффект с максимумом при 470-510°C, вызванный деформацией решетки минерала и сжатием элементарной ячейки вдоль оси "b". Предполагается [26, 174], что, начиная с 250°C, одновременно с удалением воды из структур стильтита, происходит гидролиз координационно ненасыщенных катионов кальция с образованием $\text{Ca}-\text{OH}^+$ и H^+ . Процесс дегидроксилирования приводит к необратимым деформациям структуры стильтита и заканчивается полной аморфизацией минерала и потерей способ-

ности обратной сорбции воды при 700°C. Кривые нагревания многих образцов стильбитовых пород НМ больше похожи на монтмориллонитовые; стильбитовые реакции часто не проявляются (рис.22, 25, 6н, 7н, 10н, 34н, 22н, 121н). Это обстоятельство трудно объяснить, поскольку реакции дегидратации указанных минералов хотя и перекрываются, но частично, а характерный для стильбита экзоэффект проявляется вне пределов монтмориллонитовых реакций. Впрочем, последнее обстоятельство, возможно, объясняется слабостью этого экзоэффекта. Наиболее отчетливо стильбитовые реакции проявлены на термограмме образца 61н/1 (рис.23); на ней в пределах реакции дегидратации монтмориллонита четко фиксируется эндоэффект с максимумом при 220°C. Показательно, что на кривой нагревания тонкой фракции этого же образца (61н, рис.23) указанный эндоэффект отсутствует, что, очевидно, объясняется значительно меньшим содержанием монтмориллонита в крупной фракции и, следовательно, существенным ослаблением влияния его термоэффектов на стильбитовые.

На электронномикроскопических снимках образцов с значительным содержанием стильбита (рис.25) частицы по форме мало отличаются от клиноптилолитовых (рис.24). Как и в случае с последними, на снимках крупной фракции удлиненных и игольчатых кристаллов значительно больше, чем на снимках фракции <0,001 мм.

Анальцим на НМ является третьим по значению цеолитом и встречается в основном в вулканических брекчиях, конгломератах и цеолитизированных туфах псаммитовой размерности, в которых содержание его достигает 50%. В клиноптилолит-монтмориллонитовых и стильбит-монтмориллонитовых породах алеврито-пелитовой размерности чаще всего анальцим образует второстепенную примесь. В шлифах анальцим заполняет в породе пустотки, образовавшиеся в результате растворения обломков перлитов. На рентгенограммах анальцимовых фракций фиксируется серия рефлексов средней и высокой интенсивности $d_{(211)} = 5,60 \text{ \AA}^\circ$; $d_{(400)} = 3,42 \text{ \AA}^\circ$; $d_{(332)} = 2,92 \text{ \AA}^\circ$ и другие (табл.18). При нагревании дегидратация анальцима происходит ступенчато, в интервале 200-400°C; до 700°C решетка его не деформируется. Но даже после дегидратации аналь-

Таблица 17

*Результаты рентгеновского анализа алевритовой фракции
стильбитовых пород*

Гогвели								Бердаван			Нор Кохб		
обр.6н		обр.7н		обр.50н		обр.51н		обр.135н		обр.140н		обр.61н	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
4	9,01	2	15,8	3	9,0	3	9,78	3	9,0	4	9,0	2	15,5
3	7,90	6	9,00	4	7,90	3	9,00	3	7,90	3	7,90	3	7,90
2	5,40	3	7,90	3	6,70	2	8,85	2	7,20	2	5,30	2	7,10
8	4,05	5	6,70	3	4,65	4	7,90	3	6,64	3	5,13	3	5,82
2	4,65	5	4,59	3	4,27	2	5,10	4	5,60	2	4,64	2	5,54
10	3,97	3	4,30	6	4,04	4	4,64	3	5,25	4	4,50	3	5,18
3	3,56	10	4,06	6	3,97	4	4,27	2	5,13	8	4,04	1	5,00
4	3,42	7	3,97	5	3,91	6	4,04	3	4,64	6	3,97	4	4,68
5	3,18	3	3,32	10	3,34	6	3,97	5	4,45	7	3,91	5	4,05
2	3,11	3	3,22	4	3,21	5	3,91	2	4,27	2	3,55	5	3,78
2	3,07	3	3,18	4	3,17	10	3,34	5	4,04	3	3,43	2	3,45
6	2,92	2	3,08	5	2,97	4	3,21	10	3,98	6	3,34	8	3,35
5	2,804	4	3,98	3	2,68	4	3,18	6	3,91	4	3,17	6	3,208
2	2,730	3	2,79	3	2,46	5	2,98	2	3,57	3	3,08	4	2,997
		3	2,57	3	2,28	5	2,78	5	3,41	6	2,97	2	2,904
		2	2,48	2	2,14	3	2,58	5	3,17	4	2,81	4	2,580
		1	2,25	4	1,81	3	2,46	5	2,97	2	2,67	3	2,287
				4	1,54	3	2,28	4	2,79	2	2,34	3	2,127
						2	2,13	4	2,58	5	1,498	3	1,818
						4	1,82	2	1,94			2	1,798
						1	1,540	2	1,590			3	1,541
								3	1,500			3	1,500

цим полностью не теряет адсорбционные свойства и может удержать полярные молекулы небольших размеров [17]. Кривые нагревания практически не отличаются от термограмм цеолитолитов смешанного состава (рис.23). Для них характерен эндотермический пик с максимумом при 130-160°C, соответствующий выделению низкотемпературной воды. На многих термограммах фиксируется еще один очень слабый эндоэффект с максимумом при 900°C, очевидно,

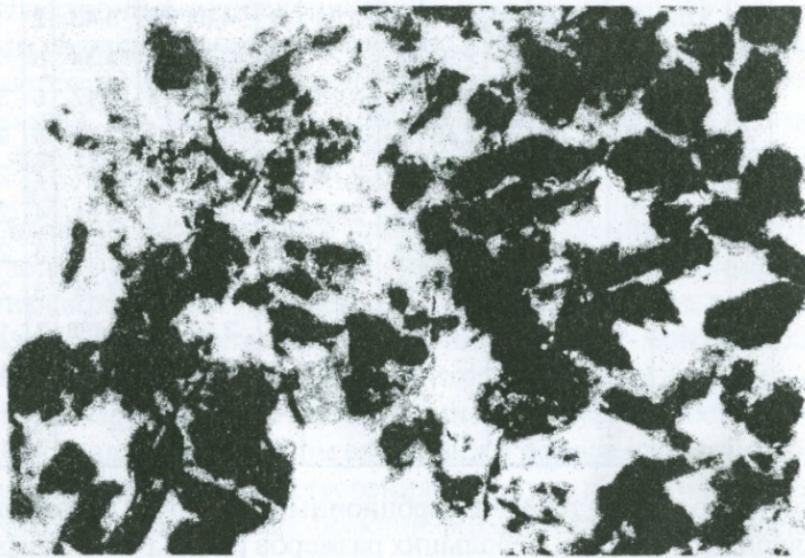
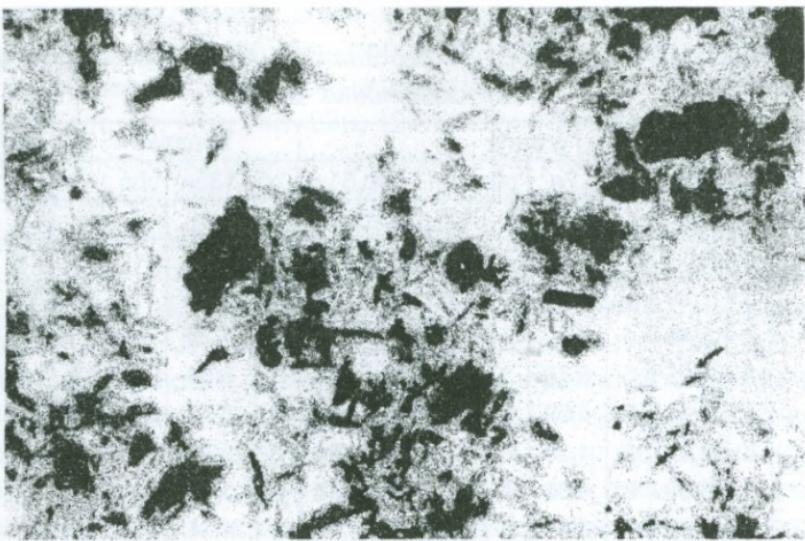


Рис.25. Электронномикроскопические снимки суспензий клиноптиолитовых пород. Вверху – фр.>0,01мм
внизу – фр.<0,01мм. (участок Гогвели).

вызванный окончательной аморфизацией анальцима. Аналъцим часто ассоциируется с клиноптилолитом, филлипситом, кристобаллитом.

Морденит в цеолитолитах НМ встречается редко и как примесь, ассоциируется он с клиноптилолитом, стильбитом, монтмориллонитом. На дифрактограммах ряда образцов (табл.16-18, Зн, 36н, 61н, 78н) фиксируются слабые, реже средней интенсивности, отражения с $d_{(021)}=6,0-6,1 \text{ \AA} ; d_{(310)}=5,8 \text{ \AA}$. Можно считать, что эти рефлексы скорее всего принадлежат мордениту, несмотря на то, что прочие характерные морденитовые отражения, в частности,

$d=13,5 \text{ \AA}$, не улавливаются. Реакции дегидратации морденита на термограммах полностью перекрываются монтмориллонитовыми, электронномикроскопические снимки не отличаются от клиноптилолитовых и стильбитовых. Таким образом, по данным авторов, морденит присутствует в цеолитизированных туфах НМ в качестве второстепенной примеси. Однако имеются данные других исследователей (Г.С.Авакяна и А.С.Михайлова) о значительных концентрациях морденита в контуре НМ и на соседней территории Азербайджана. Г.С.Авакян отмечает, что на границе Центрального и Южного участков НМ скважиной №8, в интервалах 4-29м и 56-74м, были вскрыты породы, состоящие на 50% из морденита и на 50% из монтмориллонита. Приводятся дифрактограммы, термограммы, электронномикроскопические снимки и химические анализы двух образцов. Однако эти данные оставляют место для сомнений. Так, в подтверждение наличия значительного количества морденита приводятся, как отмечает Г.С.Авакян, интенсивные рефлексы с $d=9,04-9,07 \text{ \AA} ; 6,59-6,63 \text{ \AA} ; 4,49 \text{ \AA} ; 3,97-3,98 \text{ \AA} ; 3,35 \text{ \AA}$

и $3,20-3,22 \text{ \AA}$. Однако интенсивными на этих дифрактограммах являются только монтмориллонитовые рефлексы, а из прочих – отражения с $d=9,04-9,07 \text{ \AA} ; 3,97 \text{ \AA} ; 3,35 \text{ \AA}$. Первые два можно приписать клиноптиполиту, а третий ($3,35 \text{ \AA}$), судя по интенсивности и остроте пика, несомненно, принадлежит кварцу (кристо-

Таблица 18

*Результаты рентгеновского анализа алевритовой фракции
анальцимовых пород и пород смешанного состава*

Цеолитолит альбигитовый						Цеолитолит смешанный					
Южный		Центральный		Нор Кохб		Южный		Центральный		Нор Кохб	
обр.36н	обр.73н	обр.138н		обр.81н	обр.94н	обр.102	обр.106н				
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
2	15,5	2	7,2	6	9,01	5	9,01	2	15,5	5	9,0
3	9,20	2	5,60	3	7,90	4	7,90	2	9,90	3	7,90
2	7,90	6	4,24	2	7,60	1	5,26	5	9,00	2	5,10
2	7,01	3	3,94	2	7,10	2	5,10	3	7,90	5	4,27
2	6,86	3	3,85	2	6,68	2	4,63	2	5,60	3	4,64
3	6,29	4	3,79	2	6,64	2	4,49	3	4,64	6	3,97
3	6,04	3	3,61	2	5,60	3	4,25	5	4,27	5	3,91
1	5,72	3	3,46	3	5,25	6	3,95	6	3,97	8	3,34
4	5,60	10	3,34	2	5,13	5	3,91	5	3,91	4	3,21
4	5,15	4	3,22	3	4,64	1	3,62	10	3,34	4	3,17
3	4,93	7	3,03	2	4,49	1	3,55	4	3,21	5	2,97
5	4,53	2	2,99	5	4,45	3	3,42	4	3,17	5	2,79
6	3,98	2	2,57	2	4,27	10	3,34	5	2,97	3	2,58
5	3,92	3	2,49	2	4,23	2	3,22	3	2,58	3	2,46
4	3,75	4	2,45	5	4,04	3	3,17	3	2,46	3	2,28
5	3,46	5	2,28	10	3,98	3	3,07	3	2,28	2	2,13
4	3,42	3	2,24	6	3,91	5	2,98	2	2,13	4	1,82
10	3,35	4	2,13	2	3,57	4	2,79	4	1,817	3	1,54
4	3,18	4	2,09	5	3,41	3	2,13	3	1,540		2
6	2,98	2	1,98	5	3,17	4	1,817				
4	2,80	3	1,99	3	3,11	2	1,540				
3	2,750	4	1,870	5	2,97						
4	2,460	6	1,818	3	2,73						
		3	1,670	4	2,580						
			3	1,502							

балиту). Остальные три рефлекса ($c = 6,59-6,63 \text{ \AA}^\circ$; $4,49 \text{ \AA}^\circ$ и $3,20-3,22 \text{ \AA}^\circ$) можно отнести к морденитовым, но с натяжкой, поскольку не будет ошибкой считать их клиноптилопитовыми. Кстати, на приведенных дифрактограммах имеется характерный только для клиноптилолита рефлекс с $d = 7,8-7,9 \text{ \AA}^\circ$. Что касается кривых нагревания, то они больше похожи на монтмориллонитовые, чем на морденитовые (отсутствие экзоэффекта, наличие интенсивного низкотемпературного и высокотемпературного эндоэффектов). Химические составы приведенных образцов едва ли указывают на наличие породообразующего морденита, во всяком случае они далеки от теоретического его состава. В цеолитолитах НМ имеется большое количество свободного кремнезема, который раздельно не определялся и который существенно влияет на величину алюмокремниевого модуля. Добавим, что на дифрактограммах отсутствуют характерные только для морденита рефлексы (в частности,

$c = 13,5 \text{ \AA}^\circ$ и $5,8 \text{ \AA}^\circ$). Таким образом, морденит скорее всего имеется в образцах, приведенных Г.С.Авакяном, однако в гораздо меньших количествах, чем это им указано.

Морденитовые породы зафиксированы А.С.Михайловым [52] в районе села Кемерли. Это месторождение находится на территории Азербайджана, но тяготеет к НМ и является его аналогом, поэтому стоит коротко прокомментировать и данные А.С.Михайлова. Эти данные однозначно свидетельствуют о наличии морденита в качестве основной фазы в кемерлинских цеолитолитах, однако из описания разреза не совсем ясно, какова мощность собственно морденитовых пород, которые чередуются с клиноптилолитовыми и клиноптилит-монтмориллонитовыми породами и замещаются ими. В целом создается впечатление о весьма локальном распространении существенно морденитовых пород на обширной площади цеолитолитов. Автор сам подчеркивает, что туфы везде клиноптилолитовые и анальцимовые и причина приуроченности морденита к одному участку неясна. Морденитовые породы тяготеют к полям развития эфузивных пород и грубых туфов, т.е. к участкам активного вулканизма. С другой стороны, А.С.Михайлов справедливо отмечает, что совместное нахождение клиноптилолита и морденита

указывает на близость геохимических условий их образования. Таким образом, морденит в цеолитизированных породах НМ и соседних месторождений встречается редко и в качестве второстепенной примеси. Лишь в одном случае и на весьма ограниченной площади на территории Азербайджана, в поле развития монтмориллонит-клиноптилолитовых пород, он зафиксирован как один из основных компонентов.

Филлипсит на НМ встречается довольно часто, но как незначительная примесь в клиноптилолитовых, стильбитовых и в цеолитолитах смешанного состава. Филлипсит диагностируется по слабым отражениям с $d_{(020)}=7,1-7,2 \text{ \AA}$; $d_{(131)}=4,1 \text{ \AA}$; $d_{(024)}=3,1-3,2 \text{ \AA}$ (табл. 16-18, 92н, 61н, 102н, 58н, 3н и др.). Кривые нагревания указанных образцов идентичны термограммам цеолитолитов клиноптилолит-монтмориллонитового состава, эндотермические пики дегидратации этих минералов на термограммах перекрываются. Возможно, повышенное содержание калия в цеолитизированных туфах отчасти объясняется наличием в них филлипсита. Электронномикроскопические снимки сходны со снимками клиноптилолитовых фракций.

3.3.4. Химизм

Породообразующие элементы. Особенности химического состава цеолитолитов НМ рассматриваются на основе 43 полных силикатных анализов. Выборка из 36 представительных анализов алевритовой и пелитовой фракций различных минеральных типов цеолитолитов приведена в таблицах 19-21; в таблицу 22 сведены средние содержания основных окислов в существенно клиноптилолитовых, стильбитовых, анальцимовых типах и породах смешанного состава. Анализы клиноптилолитовых и стильбитовых пород (табл. 19 и 20) отнесены, с учетом содержания свободного кремнезема, к моноцеолитовым типам, наиболее близким к теоретическим составам по Si/Al отношению и эквивалентному соотношению молекулярных количеств Al_2O_3 и $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, равному $1 \pm 0,13$ [32, 115]. Разделение этих пород прово-

дилось по Si/Al отношению, которое в теоретических составах клиноптилолитов составляет 4,0-5,1, стильбитов – 2,5-3,4 [32, 115]. Результаты анализов использовались для построения диаграммы зависимости между H_2O^+ и H_2O^- и отношением молекулярных количеств двухвалентных и одновалентных катионов (рис.26).

Клиноптилолитовые типы характеризуются значительными вариациями SiO_2 (65,44-73,96%) и Si/Al отношения от 3,56 до 5,42. Эти параметры соответствуют конечным высококремнеземистым членам гейландитовой серии твердых растворов. Разности с Si/Al отношением в пределах 3,56-4,06 (уч.Гогвели, Нор Кохб) относятся к бедным Si клиноптилолитам. За редкими исключениями (уч.Нор Кохб, обр.40н) клиноптилолиты НМ относятся K-Na разновидности, что отличает их от клиноптилолитов ШГМ, в которых суммарное содержание Na_2O и K_2O в основном ниже CaO. В клиноптилолитах НМ роль Na_2O более заметна, но при этом сохраняется общая геохимическая специфика – четкое преобладание K_2O над Na_2O . В них отмечаются также повышенные содержания MgO (0,80-2,60%), с чем связано преобладание суммы двухвалентных катионов над одновалентными. Содержание $H_2O^+ + H_2O^-$ варьирует в пределах 5,44-12,10%, отчетливо возрастаая с увеличением суммы двухвалентных катионов (рис.26), при этом диапазон вариаций заметно более узкий, чем в ширакских клиноптилолитах.

Стильбитовые типы относятся к высококремнеземистым разностям. Содержание SiO_2 колеблется в них в пределах 54,99-69,08%, Si/Al от 3,05 до 4,77. CaO варьирует от 2,05 до 8,81%, суммы двухвалентных катионов заметно выше одновалентных. K_2O постоянно преобладает над Na_2O . Ближе всего теоретическим составам стильбитов соответствуют обр.61н (уч.Нор Кохб) и бн (уч.Гогвели), которые иллюстрируют свойственную этому минералу изменчивость содержания SiO_2 , определяемую гетеровалент-

Таблица 19

*Химический состав фракций < 0,01мм и > 0,01мм цеолитолитов
Ноемберянского месторождения*

Тип Участок	Клиноптилолитовый											
	Гогвели				Бердаван				Нор Кохб			
Фракция (мм)	вал.ан	вал.ан	>0,01	вал.ан	>0,01	вал.ан	вал.ан	<0,01	вал.ан	>0,01	вал.ан	<0,01
Образец	113н	3н	44н	66н	47н	128н	58н	40н	92н	62н	108н	78н
Окислы												
SiO ₂	65,44	66,43	70,07	69,06	69,75	66,28	67,57	69,19	69,40	69,57	69,61	73,96
TiO ₂	0,03	0,30	0,32	0,26	—	0,01	0,39	—	0,19	—	0,01	0,16
Al ₂ O ₃	13,14	13,85	13,71	13,18	14,27	12,93	16,06	11,86	13,10	12,84	10,90	11,65
Fe ₂ O ₃	3,35	0,99	0,83	1,01	0,65	2,26	1,45	2,13	0,52	1,01	1,32	1,56
FeO	0,15	0,56	0,85	0,58	0,56	0,08	1,13	0,28	0,28	0,56	0,08	0,28
MnO	0,24	0,01	0,01	—	—	0,24	0,02	—	—	—	0,12	—
MgO	2,05	0,80	1,00	1,35	1,86	1,33	2,09	2,60	1,00	0,65	1,26	1,76
CaO	2,10	2,52	2,03	2,22	1,12	2,80	2,15	2,28	2,05	2,52	2,00	2,19
Na ₂ O	1,00	1,30	2,20	1,30	0,20	0,67	2,00	0,60	0,85	1,40	1,20	0,29
K ₂ O	2,00	1,90	2,50	2,60	2,70	3,60	2,30	0,90	1,80	2,70	1,80	4,50
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,23	0,02	—	—	—	—	—	0,12
H ₂ O'	5,14	5,38	3,19	4,09	5,41	4,10	2,13	4,54	4,01	3,71	5,13	2,14
H ₂ O'	5,96	6,67	4,10	5,03	4,11	6,42	3,21	6,65	7,50	5,45	6,97	3,30
CO ₂	0,04	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—
Σ	100,64	100,71	100,82	100,66	100,86	100,64	100,51	100,43	100,70	100,41	100,44	100,91
Si/Al (ат. кол.)	4,25	4,06	4,35	4,46	4,16	4,38	3,56	4,92	4,51	4,64	5,42	5,36
Al ₂ O ₃ / CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (мол.)	1,02	1,28	1,08	1,06	1,41	1,60	1,08	1,06	1,35	1,11	1,02	0,98
CaO + MgO / CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (мол.)	0,71	0,50	0,50	0,60	0,67	0,66	0,62	0,82	0,65	0,54	0,64	0,55

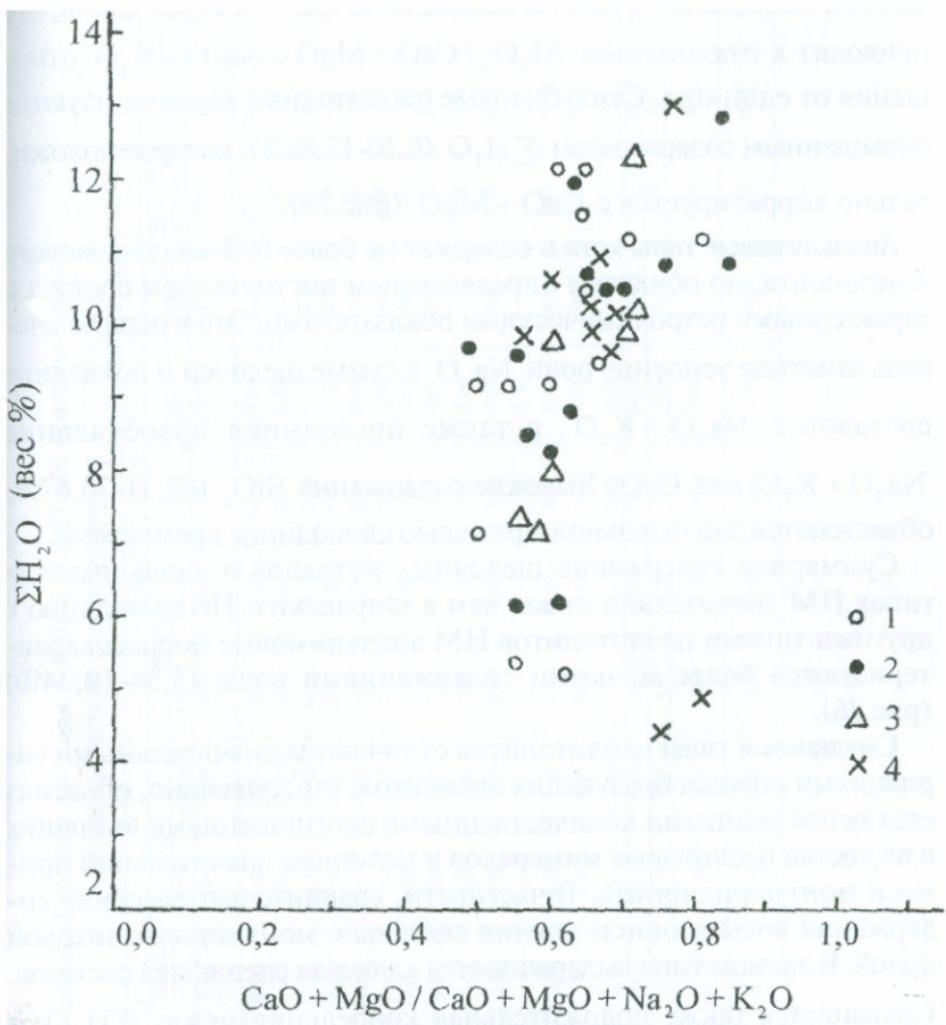


Рис.26. Зависимость между ΣH_2O (вес.%) и отношением

$CaO + MgO / CaO + MgO + Na_2O + K_2O$ в цеолитолитах НМ.

1 – клиноптилолитовый тип; 2 – стильбитовый тип;
3 – анальцимовый тип; 4 – цеолитолиты смешанного состава.

ными замещениями типа $\text{NaSi} \leftrightarrow \text{CaAl}$ /32/. В этих образцах, однако, непропорционально велика роль щелочных металлов, что приводит к отклонению $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ отношения от единицы. Стильбитовые цеолитолиты характеризуются повышенным содержанием $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ (6,10-12,86%), которое положительно коррелируется с $\text{CaO} + \text{MgO}$ (рис.26).

Анальцимовые типы хотя и содержат не более 50% анальцимового компонента, но обладают определенным постоянством состава и характерными петрохимическими показателями. Это в первую очередь заметное усиление роли Na_2O в сумме щелочей и появление составов с $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$, а также постоянное преобладание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ над CaO . Высокие содержания SiO_2 (67,31-70,67%) объясняются значительной примесью свободного кремнезема.

Суммарное содержание щелочных металлов в анальцимовых типах НМ значительно ниже, чем в ширакских. По сравнению с другими типами цеолитолитов НМ анальцимовые породы характеризуются более низкими содержаниями воды (5,34-10,34%) (рис.26).

Смешанные типы цеолитолитов отличаются значительными вариациями породообразующих элементов, что, очевидно, объясняется непостоянными количественными соотношениями входящих в их состав цеолитовых минералов и наличием значительной примеси монтмориллонита. В частности, сравнительно высокие содержания воды и окиси магния связаны с монтмориллонитовой фазой. В данном типе выдерживается калиевая специфика составов. Сохраняется также положительная корреляция между $\Sigma \text{H}_2\text{O}$ и содержанием двухвалентных катионов, хотя в отдельных образцах она нарушается появлением резко обезвоженных составов (рис.26).

Таким образом, на основе свойственных теоретическим составам кристаллохимических трендов среди изученных фракций цеолитолов НМ выделяются два главных, близких к моноцеолитовым, типа – клиноптилолитовый и стильбитовый. Клиноптилолитовый тип относится преимущественно к K-Na разновидности,

Таблица 20

*Химический состав фракций < 0,01 и > 0,01 мм цеолитолитов
Ноемберянского месторождения*

Тип Участок	Стильбитовый											
	Гогвели				Бердаван				Нор Кохб			
	<0,01	>0,01	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	>0,01	>0,01	<0,01	вал.ан	>0,01	<0,01
Фракция (мм)	Образец	6н	6н/1	10н	121н	128н	22н	135н	61н/1	61н	51н	50н
Окислы												
SiO ₂		62,49	68,42	68,68	63,83	66,78	67,28	69,08	54,99	62,35	68,10	68,19
TiO ₂		—	—	0,32	0,02	0,01	0,32	0,01	0,34	0,39	0,32	0,23
Al ₂ O ₃		14,08	12,91	14,10	14,39	12,93	13,33	11,08	15,29	15,15	14,00	12,05
Fe ₂ O ₃		1,03	0,99	1,43	2,50	2,26	1,79	1,26	2,32	2,16	1,01	1,31
FeO		0,28	0,56	—	0,05	0,08	0,28	0,08	0,86	1,43	0,56	1,14
MnO		—	—	—	0,48	0,24	0,01	0,18	0,07	0,02	0,02	—
MgO		1,33	0,57	1,08	2,48	1,33	1,72	1,38	1,81	1,81	1,32	1,80
CaO		8,01	2,05	2,78	2,38	2,80	2,19	2,33	8,81	3,60	2,40	2,40
Na ₂ O		0,70	1,90	2,20	0,26	0,67	1,10	1,00	1,20	0,90	1,30	0,65
K ₂ O		1,90	2,30	1,55	1,40	3,00	2,00	1,90	4,20	4,50	3,20	2,65
P ₂ O ₅		—	—	—	—	—	—	—	0,12	—	—	—
H ₂ O		5,31	4,36	4,24	7,19	4,10	5,47	5,23	2,42	4,79	3,43	4,41
H ₂ O ⁺		5,45	5,31	4,00	5,67	6,42	5,09	6,93	7,31	3,86	5,03	6,09
CO ₂		—	0,16	—	0,04	—	—	0,02	0,06	—	—	—
Σ		100,58	99,53	100,38	100,69	100,64	100,58	100,48	99,80	100,96	100,69	100,92
Si/Al (ат. кол.)		3,77	4,52	4,14	3,77	4,41	4,31	5,28	3,05	3,48	4,13	4,77
Al ₂ O ₃ CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (мол. кол.)		0,67	1,19	1,09	1,16	1,00	1,07	0,97	0,56	0,87	1,05	0,93
CaO + MgO CaO + MgO + Na ₂ O + K ₂ O (мол. кол.)		0,85	0,48	0,59	0,84	0,65	0,68	0,64	0,76	0,63	0,58	0,69

Таблица 21

*Химический состав фракций < 0,01 и > 0,01 мм цеолитолитов
Ноемберянского месторождения*

Тип	Анальцимовый						Смешанный					
	Бердаван			Гогвели Н.Кохб			Бердаван			Н.Кохб Гогвели		
Участок	вал.ан	вал.ан	вал.ан	>0,01	вал.ан	<0,01	вал.ан	<0,01	>0,01	вал.ан	>0,01	вал.ан
Фракция (мм)	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан	вал.ан
Образец	138н	34н	4н	36н/1	10н	73н	136н/1	47н	81н	102н	78н/1	98н
Окислы												
SiO ₂	67,31	68,07	68,44	70,67	68,68	67,57	66,25	69,47	69,78	72,22	75,37	68,59
TiO ₂	0,01	0,39	—	—	0,32	0,39	0,01	—	0,09	0,01	0,09	0,01
Al ₂ O ₃	13,05	14,01	13,00	11,30	14,10	16,06	13,22	13,68	12,00	10,09	10,94	11,37
Fe ₂ O ₃	0,38	1,95	1,32	1,56	1,43	1,45	1,38	1,56	0,73	1,35	0,24	2,72
FeO	0,02	0,56	0,28	0,28	—	1,13	0,02	0,28	0,57	0,05	0,57	0,08
MnO	0,18	0,02	—	—	—	0,02	0,24	—	—	0,12	—	0,12
MgO	2,03	1,34	1,13	1,03	1,08	2,09	2,13	0,25	1,85	1,26	1,52	1,44
CaO	2,37	2,45	2,84	2,38	2,78	2,15	2,00	2,52	2,16	2,24	1,62	2,04
Na ₂ O	1,22	2,20	1,40	1,00	2,20	2,00	0,26	0,25	0,90	0,57	0,33	0,57
K ₂ O	1,70	2,20	1,25	0,92	1,55	2,30	2,10	2,70	2,75	2,40	1,35	2,70
P ₂ O ₅	—	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁻	6,12	4,10	3,78	4,49	4,24	2,13	6,37	6,44	3,35	4,02	2,44	4,57
H ₂ O ⁺	6,26	3,18	6,56	5,58	4,00	3,21	6,66	4,30	6,75	6,04	6,81	6,27
CO ₂	0,04	—	—	0,23	—	—	0,04	0,17	0,03	0,04	0,23	0,04

стильбитовый — к высококремнеземистой разновидности. Для всех типов цеолитолитов НМ характерна ведущая роль K_2O в сумме одновалентных катионов, отражающая петрохимическую специфику исходного витрокластического материала. Другой общей закономерностью является прямая зависимость между ΣH_2O и отношением $CaO + MgO / CaO + MgO + Na_2O + K_2O$ которая определяется кристаллохимической позицией молекул воды в структуре цеолитовых минералов.

В заключение коротко о перераспределении химических элементов в процессе перерождения пирокластического материала в цеолитолиты. В таблице 23 приводятся содержания основных окислов в сравнительно свежих и мономинеральных (клиноптилолитовых) породах и баланс вещества в процессе их преобразования. Понятие “мономинеральный” в данном случае является относительным, поскольку не все компоненты породы преобразуются в клиноптилолит, частью они сохраняются или замещаются монтмориллонитом и т.д., под “мономинеральными” здесь подразумеваются породы, в которых клиноптилолит составляет 70-80%. Несмотря на это, сопоставление слабо измененных и относительно мономинеральных пород (двух предельных групп по степени измененности) может дать представление о балансе вещества в процессе преобразования пеплов в цеолиты.

Таблица 22

Средние содержания основных окислов (в вес.%)

*в клиноптилолитовых, стильбитовых,
анальцимовых породах и цеолитолитах смешанного состава*

Типы цеолитолитов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ΣH_2O
Клиноптилолитовый	68,39	13,26	1,45	2,16	1,16	2,20	10,39
Стильбитовый	65,74	13,75	1,48	3,51	1,15	2,59	9,85
Анальцимовый	68,45	13,59	1,45	2,50	1,67	1,65	8,94
Смешанный	70,28	11,88	1,41	2,10	0,48	2,33	10,67

Таблица 23

Баланс вещества в процессе цеолитизации пеплов на Ноемберянском месторождении (с учетом пористости пород)

Окислы	Туф, слабо измененный объемный вес 2,10		Цеолитолит, объемный вес 1,90		Вынос- -привнос (кг)
	Содержание (вес. %)	Кол-во окислов в м ³ (кг)	Содержание (вес. %)	Кол-во окислов в м ³ (кг)	
SiO ₂	70,08	1471	66,01	1386	-85
Al ₂ O ₃	12,41	260	13,48	273	+13
Fe ₂ O ₃	1,30	27	1,81	38	+11
FeO	0,37	7	0,42	8	+1
MgO	1,32	27	1,63	34	+7
CaO	1,82	38	2,77	58	+20
Na ₂ O	1,06	22	0,90	18	-4
K ₂ O	2,20	46	2,56	53	+7
H ₂ O	3,29	69	4,76	99	+30

Как указывает Д.Брек [17], цеолитизация стекла сопровождается привносом воды, кальция и выносом кремнезема, натрия, калия и железа. Надо думать, однако, что баланс вещества в значительной мере будет определяться типом цеолитизации; если же одновременно с цеолитом образуется монтмориллонит (как в нашем случае), то направленность реакции может заметно отличаться от той, на которую указывает Д.Брек. Как видно из таблицы 23, цеолитизация на НМ сопровождалась выносом кремнезема, натрия и привносом всех прочих элементов. Наиболее показательным является вынос кремнезема и привнос воды и кальция, что согласуется с данными Д.Брека и, очевидно, является общим для всех типов цеолитизации. Привнос и вынос других элементов был настолько незначительным, что можно говорить об их почти полной неподвижности, точнее, об их равновесии при перераспределении компонентов в процессе цеолитизации. Продукты гидролиза практически не выносились за пределы реакции. В целом вынос (-89 кг) преобладал над привносом (+83 кг), но в соразмеримых масштабах, в отличие от процесса монтмориллонитизации того же пирокластического материала, при котором вынос компонентов осуществляется в сравнительно больших масштабах. Кроме того, в процессе монтмориллонитизации выносятся все компоненты, за исключением воды и магния. Незначительный привнос последнего при цеолитизации также обусловлен генерацией монтмориллонита, который в качестве

примеси содержится почти во всех типах цеолитолитов. Привнос большого количества кальция объясняется его участием в синтезе стильбита, который в некоторых цеолитолитах НМ является порообразующим минералом. После воды (+30кг) и кальция (+20кг) третьим по значению среди привнесенных компонентов является алюминий (+13кг); примерно столько же алюминия (+14кг) привносится и в процессе монтмориллонитизации. Изменение содержания алюминия при расчете баланса компонентов очевидно объясняется интенсивным выносом кремнезема и привносом воды. Термодинамические условия цеолитизации таковы, что алюминий не может принять активное участие в реакции в ионном состоянии. Но, судя по данным таблицы 23, некоторое его количество все же выносится в процессе перерождения пеплов. Это позволяет предположить, что алюминий мигрирует в основном в виде силикатных и алюмосиликатных блоков или цепей.

Как было отмечено, вынос или привнос других компонентов настолько незначительны, что масштабы эти, вероятно, можно объяснить допустимыми методическими ошибками (при определении пористости и т.д.). Однако для полноты представления о химизме преобразования пеплов стоит коротко остановиться и на этих элементах.

Натрий и калий ведут себя различно: первый выносится, а второй привносится в процессе цеолитизации. В кислых туфах содержания натрия и калия примерно равны и в сумме составляют 7-9% объема породы. В цеолитолитах НМ калий заметно преобладает над натрием. В перенасыщенной щелочами и щелочными землями среде натрий и калий не должны выноситься в больших масштабах в виде ионов, но, вероятно, они могут выноситься в составе алюмокремневых комплексов. В целом резерва щелочей в пеплах едва ли достаточно для масштабной их цеолитизации и, вероятно, часть этих элементов заимствуется из морской (поровой) воды. Наконец, привнос незначительного количества железа можно объяснить изменением соотношения компонентов после выноса кремнезема и привноса воды, активность железа в среде цеолитизации незначительна и, кроме того, она непосредственно не участвует в реакции цеолитизации.

В целом вынос и привнос вещества в процессе перерождения пирокластического материала в цеолитолиты был незначительным,

а продукты гидролиза фиксировались непосредственно в пределах реакции цеолитизации. Наиболее характерным для этой реакции является вынос кремнезема, привнос воды и кальция.

Малые элементы. В таблице 24 приводятся данные по содержанию малых элементов в пелитовых и алевритовых фракциях цеолитолитов. Как видно из таблицы, содержания ряда микроэлементов меньше или равны кларковым в эффузивных породах кислого состава и риолитах. Исключение составляют стронций и барий, содержания которых более чем на порядок выше соответствующих кларков в кислых породах. Повышенный фон стронция и бария характерен для всех осадков позднемелового и палеогенового бассейнов на территории РА, что, в частности, выражается в фиксации в них аутигенных барита и целестина. Таким образом, в процессе цеолитизации пеплов не происходит заметного перераспределения компонентов на уровне микроэлементов. Выше отмечалось, что относительная неподвижность компонентов в процессе цеолитизации характерна для породообразующих элементов, но в еще большей степени это относится к малым элементам. При монтмориллонитизации имеет место более активное перераспределение вещества на уровне породообразующих элементов, чем при цеолитизации, малые же элементы в обоих случаях ведут себя одинаково инертно.

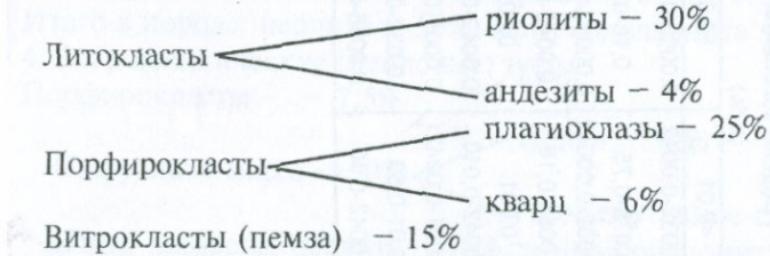
3.3.5. Геолого-вещественная типизация

Как это следует из предыдущих разделов, среди цеолитизированных пород НМ выделяются существенно клиноптилолитовые, анальцимовые, стильбитовые и цеолитолиты смешанного состава. Ниже приводится их обобщенная геолого-вещественная характеристика.

Клиноптилолитовые породы имеют весьма широкое распространение, встречаются на всей площади месторождения, особенно развиты на центральном и северо-западном участках, а также в разрезах скважин 7, 18, 23, 25, 27, 80. Породы эти серые, серовато-зеленые, голубовато-зеленые плотные, реже рыхлые. Они образуют мощные пласты, достигающие в обнажениях более 50 метров. В ассоциации с клиноптилолитом встречаются монтмориллонит,

стильбит, кристобалит, филлипсит, морденит (табл.16, рис.22, 23). Сравнительно мономинеральные породы имеются только в указанных выше разрезах. Клиноптиолит во внутреннем объеме породы распределен неравномерно и концентрируется главным образом во фракции 0,01мм. Химический состав клиноптиолитовых пород (табл.19) неустойчив: наблюдаются заметные колебания в содержании основных компонентов, что особенно характерно для кремнезема. Повышенные по сравнению с теоретическими составами содержания последнего свидетельствуют о наличии в породах значительного количества свободного кремнезема в виде низкотемпературного кристобалита, халцедона или опала, занимающих поровое пространство. Другой особенностью химического состава клиноптиолитовых пород является преобладание суммы щелочей над кальцием и калием над натрием. Клиноптиолитовые породы не соответствуют какому-либо определенному петрографическому типу: они образуются за счет пеплового материала витрокластических, кристалловитрокластических и литовитрокристаллокластических туфов достаточно узкого гранулярного спектра. Однако содержание цеолита в них далеко неодинаковое. Руководствуясь данными, изложенными в разделе петрографии, рассмотрим какая часть пеплов преобразуется в цеолит (цифры представляют собой средние значения от нескольких замеров).

1. Литокристалловитрокластические туфы



Витрокласти (пемза) – 15%

Связующая масса состоит из сравнительно крупных обломков стекла пепловой структуры, полностью замещенных цеолитом, и тонкораздробленной вулканической пыли, заполняющей пространство между крупными обломками цеолитизированного стекла и почти нацело превращенной в монтмориллонит. Для краткости крупные частицы назовем пеплом, мелкие – промежуточным стеклом.

Таблица 24

*Содержания малых элементов в различных фракциях цеолитолитов
Ноемберянского месторождения*

Элементы	Кол-во анализов	Пределы колебаний (в %)		Среднеарифметические (в %)		Модальные (в %)		Кларки в риолитах и кислых эфузивах
		<0,01	>0,01	<0,01	>0,01	<0,01	>0,01	
Cr	163	0,00032-0,0042	0,0003-0,0018	0,00067	0,00054	0,0003	0,0003	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Ti	163	0,075-0,75	0,13-0,75	0,21	0,34	0,18	0,32	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Ni	163	0,00032-0,00042	0,00032-0,001	0,00033	0,0004	0,0003	0,0003	$8 \cdot 10^{-4}$
Mn	163	0,0056-0,18	0,0042-0,18	0,049	0,051	0,03	0,032	$6 \cdot 10^{-2}$
Co	163	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$
V	163	0,0042-0,013	0,0042-0,010	0,0097	0,0023	0,0042	0,001	$2 \cdot 10^{-3}$
Cu	163	0,0001-0,0042	0,0001-0,010	0,00121	0,0021	0,0013	0,0013	$3 \cdot 10^{-3}$
Sr	163	0,01-0,56	0,032-0,32	0,11	0,1	0,13	0,13	$3 \cdot 10^{-2}$
Ba	163	0,0042-0,10	0,0056-0,24	0,036	0,049	0,03	0,03	$8,3 \cdot 10^{-2}$

Итак: связующая
масса – 20%

Пепел (цеолиты) – 42%

Промежуточное стекло – 58%

Таким образом, цеолиты в этих породах составляют около 10%,
монтмориллонит – примерно 25% объема породы.

2. Кристалловитрокластические туфы

Порфиroklastы (кварц+плагиоклаз) – 15%

Витрокласты (обломки пемзы) – 15%

Пепел (цеолиты) – 50%

Связующая масса – 70%

Промежуточное стекло – 50%

Итого в породе: цеолита – 35%, монтмориллонита – 50%.

3. Витрокристалловитрокластические туфы

Порфиroklastы (кварц+плагиоклаз) – 10%

Пепел – 25%

Витрокласты

Обломки пемзы – 20%

Пепел (цеолиты) – 60%

Связующая масса – 45%

Промежуточное стекло – 40%

Итого в породе: цеолита – 50%, монтмориллонита – 40%.

4. Витрокластические (пепловые) туфы

Порфиroklastы – 7,5%

Пепел – 70%

Связующая масса – 90%

Промежуточное стекло – 30%

Итого в породе: цеолита – 70%, монтмориллонита – 25%.

5. Пемзово-пепловые туфы

Порфиroklastы (кварц+плагиоклаз) – 20%

Пепел – 40%

Связующая масса – 50%

Промежуточное стекло – 60%

Итого в породе: цеолита – 20%, монтмориллонита – 60%.

Таким образом, наибольшее содержание клиноптилолита отмечается в витрокластических туфах. Нужно однако оговориться: пересчеты основаны на допущении, что вся вулканическая пыль связующей массы перерождается в монтмориллонит. Между тем, нельзя исключить, что часть тонкораздробленного стекла преобразуется в цеолит и составляет с монтмориллонитом скрытокристаллическую дисперсную агрегацию. Этот вид цеолита трудно распознать (тем более оценить количественно) при помощи существующих ныне методик. Таким образом, не исключено, что доля монтмориллонита завышена в приведенных расчетах, хотя в целом они правильно отражают соотношение фаз в отдельных типах пород.

Стильбитовые породы распространены в основном на участке Гогвели, севернее от него, а также в разрезах скважин 19, 79, 157. Породы эти плотные, реже рыхлые, серого и зеленовато-серого цвета. Визуально они почти не отличаются от других цеолитолитов, которыми постепенно замещаются в разрезе и на площади месторождения и потому трудно точно обозначить границы участков их распространения. Судя по данным минералогического изучения послойно отобранных образцов, существенно стильбитовые породы образуют пласты мощностью 1-5 метров. Мономинеральные разности стильбитовых пород не зафиксированы: в них постоянно присутствует примесь монтмориллонита, клиноптилолита, значительно реже – филлипсита и морденита (табл.17, рис.22, 23). При этом среди примесей монтмориллонит всегда преобладает, а иногда, наряду со стильбитом, является породообразующим минералом. Очевидно, это свидетельствует о близости условий образования стильбита и монтмориллонита, об их генетической сопряженности. Химический состав стильбитовых пород, так же как и клиноптилолитовых, весьма неустойчив – содержания основных окислов колеблются в широких пределах. Характерным является высокое содержание кальция, доходящее иногда до 8,81% (табл.20, обр.6н, 61н/1). Стильбитовые породы образуются за счет литокристаллов витрокластических, витрокристаллокластических и пеплово-пемзовых отложений. Стильбит образуется по сравнительно крупным обломкам стекла пепловой структуры. Цементирующая эти обломки вулканическая пыль преобразуется в основном в монтмориллонит. Порфирокласты (кварц, плагиоклазы и другие)

изменяются слабо и не замещаются цеолитом. Содержание стильбита колеблется в пределах 10-50% объема породы, наибольшее его количество отмечается в витрокристаллокластических породах.

Анальцимовые породы распространены главным образом на участке Южный и в пограничной полосе между последним и участком Центральный. Содержание анальцима в породах на указанных участках достигает 50-60%. На других участках анальцим образует в цеолитолитах второстепенную примесь. Мощность анальцимовых пород составляет 5-10м, иногда достигает более 15м. Это серые, желтовато-серые, голубовато-серые плотные, реже рыхлые породы, в основном псаммитовой размерности, они слагают также цемент в вулканических брекчиях и конгломератах, залегающих, как правило, в нижней части разреза рудовмещающей толщи. Карбонатность пород колеблется в пределах 0,0-7,5%. Анальцим ассоциируется с клиноптилолитом, монтмориллонитом, морденитом, кристобалитом. Кроме того, в них встречаются неизмененные вулканические стекла и обломки пород, полевые шпаты, кварц, пироксены, гидроокислы железа. Химический состав пород (табл.21) крайне неустойчив и заметно отличается от "чистых" анальцимоловитов, что, по-видимому, объясняется сложным сочетанием минеральных фаз и повышенным содержанием свободного кремнезема.

Цеолитолиты смешанного состава распространены на всех участках НМ. Они образуют мощные (до 10-15м) пласты, которые по простиранию и в разрезе замещаются более или менее мономинеральными (клиноптилоловыми, стильбитовыми, анальцимовыми и монтмориллонитовыми) породами. Нередко в разрезе они чередуются с известняками и кремнистыми породами. Под цеолитолитами смешанного состава подразумеваются породы, в которых содержание цеолитовых минералов (клиноптилолита, стильбита, анальцима) вместе взятых не превышает 60%, а остальную часть составляют смектиты. В цеолитолитах смешанного типа можно выделить по крайней мере следующие разновидности: клиноптилолит-монтмориллонитовые с филлипситом и морденитом, клиноптилолит-стильбитовые с монтмориллонитом, стильбит-монтмориллонитовые с клиноптилолитом, филлипситом и морденитом; во всех случаях главными минералами являются клиноптилолит, стильбит и монтмориллонит (рис.22, 23, табл. 18). В виде существенной (до 10% и более) и постоянной примеси в них присутствуют кремнистые

минералы (халцедон, кристобалит). Химический состав этих пород крайне неустойчив: содержания окислов кремнезема, алюминия, железа и щелочных земель колеблются в широких пределах. В целом химический состав цеолитолитов смешанного состава (табл.21) характеризуется сравнительно повышенным содержанием воды, алюминия и магния, что, очевидно, обусловлено наличием в них примеси монтмориллонита. Цеолитолиты смешанного состава образуются за счет всех разновидностей пепловых отложений – с различным соотношением порфирокластов, литокластов и связующей массы. Отсюда и различное соотношение в породе цеолитов и монтмориллонита. Содержание последнего в витрокристалловитрокластических туфах достигает 40%, а суммарное содержание цеолитов – 50% объема породы. Наибольшее содержание цеолитов отмечается в витрокластических туфах (70-80%), наименьшее – в литокристалловитрокластических (около 10%). Содержание монтмориллонита в последних составляет 25-30% объема породы. В витрокластических и витрокристаллокластических породах отмечается наибольшее количество видов цеолитовых минералов. Вероятно, с возрастанием в породе цеолитовой массы увеличивается и число представителей этой группы минералов.

Глава 4. ГЕНЕЗИС ЦЕОЛИТОЛИТОВ ШИРАКСКОЙ ГРУППЫ И НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Вопросы генетической классификации цеолитов рассмотрены в работах [17, 24, 43, 63, 78, 90, 119, 127, 131, 154]. Хотя цеолитолиты ШГМ и НМ пространственно и во времени разобщены (формировались в различных структурно-формационных зонах и в разное время), но они, по мнению авторов, относятся к одному генетическому типу, к типу III согласно классификации Ф.Мамптона [154]: цеолитолиты обоих месторождений образовались в результате перерождения пирокластического материала в морской обстановке в стадию диагенеза-начального катагенеза. К такому выводу в отношении НМ авторы пришли еще в 1968 году, изучая генетически сопряженные с цеолитолитами бентонитовые глины [65, 66], и затем развили это представление после исследования самих цеолитолитов [54, 68]. О генезисе цеолитолитов Закавказья имеется достаточно много литературы, которая цитируется здесь далеко не полностью [1, 3, 9, 13, 14, 15, 24, 25, 51, 54, 68, 76, 83, 94, 99]. Большинство исследователей относит цеолитолиты промышленно значимых месторождений региона к диагенетическому типу. Имеются однако и другие точки зрения, представляющие различные варианты гидротермального их происхождения. Коротко отметим те из них, которые непосредственно касаются ШГМ и НМ.

Генезис цеолитолитов ШГМ обсуждается только в рукописной работе М.С.Апресяна (фонды ГУ СМ Арм.ССР, 1988), считающего, что они формировались в повышенных термобарических условиях, возникших в результате складчатости, а также внедрения в рудо-вмещающую толщу миоценовых андезито-дацитов, сопровождавшегося гидротермальной деятельностью. Точка зрения В.Г.Гогишвили [25] основана не на анализе конкретного материала по НМ и ШГМ, а является концептуальной в отношении генезиса большинства месторождений Закавказья. Он считает, что цеолитолиты этого региона являются эпигидротермальными, т.е. образуются в

результате “растекания” ювенильных растворов по проницаемым породам, включения их в динамику вадозных вод и совокупного их воздействия на туфы, вследствие чего последние преобразуются в цеолитолиты. Позднее близкую точку зрения в отношении генезиса цеолитолитов Казахского прогиба (Азербайджан) развивал Ф.А.Ахундов [9]. По мнению Г.С.Авакяна [1], НМ имеет двойственное происхождение: цеолитолиты являются диагенетическими, а тесно связанные с ними бентониты – гидротермальными, образовавшимися по цеолитолитам в результате воздействия ювенильных растворов. Не останавливаясь подробно на критической оценке указанных точек зрения, авторы пытаются ниже аргументировать представление о диагенетическом происхождении цеолитолитов ШГМ и НМ. При этом рассматриваются геологические критерии оценки их генезиса и механизм диагенетического преобразования вулканического стекла в цеолиты.

Геологические критерии. Диагенетические цеолиты распространены как в наиболее древних цеолитсодержащих формациях (девонских), так и в отложениях современных морей и озер. К этому генетическому типу относятся промышленные месторождения цеолитолитов в формациях фанерозоя Америки, Канады, Русской плиты, Сибири, Приморья, Монголии, Китая, Японии, Альпийской области и других регионов [5,8,11,16,18,19,34,36,37,38,39,40,48,50, 54,55,59,64,68,69,77,81,82,85,93,96,97,121,124,125,131,133,135, 136,138,142,146,149,156,157,160,162,163,164,165,169,171,172,173, 176,178,179]. В кремнекласто-карбонатной формации девона Западного Ньюфаундленда (Канада) анальцим осаждался из поровых флюидов в стадию диагенеза [123]. К этому генетическому типу относятся цеолитолиты во многих формациях девона и карбона Сибири и Приморья [16,40,50]. Пермо-триасовые формации Урала, Сибири, Кузбасса, Русской плиты включают диагенетические цеолитолиты промышленного значения [41,55,82]. В Монголии выделена мезозойская цеолитоносная провинция, в которой цеолиты большинства месторождений являются диагенетическими [5,64]. На Балканах, в Закарпатье, Греции, в Средней и Малой Азии, в Закавказье, на Украине, в Поволжье, в Корее и в других регионах цеолитолиты практически всех крупных месторождений в формациях верхнего мела-палеогена образовались в морских условиях в стадию диагенеза [8,93,121,136,173]. В миоцен-антропогеновых и

современных морских и озерных отложениях Европы, Азии, Африки и Америки цеолитолиты имеют главным образом диагенетическое происхождение [142, 144, 145, 158, 162, 163]. Е. Пассаглиа [160] указывает, что диагенетические шабазиты и филлипситы являются главными компонентами многих цеолитизированных вулканокластических новейших отложений Италии. Таким образом можно считать, что диагенетические цеолитолиты являются наиболее распространенным генетическим типом в стратифицированных формациях большинства цеолитоносных регионов. В Альпийской зоне, как и в названных регионах, именно этот генетический тип в основном образует месторождения промышленного значения [54, 68, 76, 99, 121, 143, 160, 165]. Особенno показательным для рассматриваемого вопроса является образование диагенетических цеолитов в больших масштабах в современных морях и озерах [43, 45, 125, 131, 159, 162, 172]. Общим для диагенетических цеолитолитов, в том числе и изученных, является наличие пирокластического материала (обычно вулканического стекла кислого состава) в качестве исходного вещества, а также наличие в них парагенезиса цеолиты-смектиты-кремнистые минералы.

Признаками диагенетического происхождения цеолитолитов ШГМ и НМ являются: 1) переслаивание собственно осадочных пород с цеолитолитами и генетически связанными с ними монтмориллонитизированными туфами (на НМ для периодов затишья между эксклюзивными вспышками характерно осаждение главным образом карбонатных осадков, на ШГМ — накопление вулканогенно-терригенных отложений); 2) наличие в цеолитолитах остатков микрофауны (обычно это хорошо сохранившиеся и довольно часто встречающиеся раковины фораминифер, орбитоидов); 3) отсутствие пространственной связи цеолитолитов с имеющимися на месторождениях разломами (они одинаково распространены как вблизи разломов, так и в значительном удалении от них), 4) отсутствие в поле развития цеолитолитов (за исключением нескольких пунктов на площади ШГМ) парагенезов, типичных для гидротермально-метасоматических фаций (вторичных кварцитов, пропилитов и т. п.) с характерной для них зональностью; 5) значительное площадное развитие цеолитолитов и совмещение их с площадью распространения отложений вулканогенно-осадочных формаций верхнего мела и среднего эоцена; 6) слабый транзит

вещества в процессе преобразования пеплов в цеолиты (продукты реакции практически не выносились за пределы реакции, осаждаясь в виде характерных породных и минеральных ассоциаций; 7) наличие в цеолитолитах низкотемпературных, а также практически неизмененных малостойких минералов (халцедона и кристобалита — продуктов катагенетической раскристаллизации опала, а также биотита, пироксенов и других). По мнению авторов, перечисленные признаки и факты в совокупности уже достаточно определенно указывают на диагенетическое происхождение цеолитолитов ШГМ и НМ. Однако стоит еще показать принципиальную возможность растворения пирокластического материала и синтеза цеолитов из продуктов его распада в условиях позднемелового и среднеэоценового морей рассматриваемого региона.

Механизм цеолитообразования. Об условиях формирования диагенетических цеолитолитов известно многое, но некоторые важные аспекты разработаны еще недостаточно. Благодаря каким факторам и в какой форме происходит растворение пирокластического материала, каким образом осуществляется синтез продуктов растворения и кристаллизация цеолитов (в виде ли мономеров или полимеров), предшествует ли этому образование промежуточной метастабильной фазы или цеолиты возникают непосредственно из продуктов растворения стекла, какие именно параметры определяют видовой состав цеолитов в контуре месторождения, почему парагенезис цеолиты-смектиты-кремнистые минералы является постоянным в цеолитолитах диагенетического происхождения. Существующие представления оставляют место для субъективных мнений: нет достаточно строгой теории, последовательно описывающей все стадии диагенетического цеолитообразования. Разумеется, авторы не претендуют дать исчерпывающий ответ на указанные вопросы: задача у них более скромная — изложить свою точку зрения по этой проблеме, основываясь на материале по двум крупным месторождениям цеолитолитов Закавказского региона.

Цеолитизация в условиях морского диагенеза есть результат реакции между твердой фазой и водой. Следовательно, характер и тип цеолитизации определяются прежде всего природой исходного вещества, концентрацией солей, ионным составом и pH водной среды. В нашем случае цеолитолиты образовались в позднемеловом и среднеэоценовом морях, в которых осаждались карбонаты и

пепел, но при этом условия для обитания фауны были достаточно благоприятными. Таким образом, реагентом была морская вода, близкая к нормальной, но состав которой временами и на отдельных участках бассейна заметно изменялся. Исходным веществом был пирокластический материал двух генетических типов: 1) "пеплов течения", имеющих сравнительно ограниченное распространение и локализованных вблизи вулканических аппаратов, и 2) "пеплов выпадения" отлагавшихся на значительном удалении от вулканов. Максимальные содержания цеолитов (порядка 80%) отмечаются в туфах второго генетического типа — пеплов выпадения, характеризующихся сравнительно однородным составом и имеющим алеврито-пелитовую размерность. Отметим также, что порфирокласти (кварц, плагиоклазы, циркон, биотит) и литокласти (андезиты, липариты) не подвергаются цеолитизации. В цеолиты и смектиты преобразуются витрокласти — пемза, перлитовые обломки, пепловые черепки и стекло связующей массы. Последняя состоит из тонкой витрической пыли, которая преобразуется главным образом в монтмориллонит и занимает пространство между более крупными (в основном алеврито-псаммитовой размерности) пепловыми обломками стекла, замещенными цеолитом. Таким образом, не вся пирокластика преобразуется в цеолиты и смектиты, а только определенные фрагменты кислого стекла, которые вследствие перераспределения ювелирных компонентов в исходном магматическом расплаве оказались обогащенными кремнеземом, щелочами и летучими. Как показали экспериментальные исследования [28, 35, 37, 38, 44, 50], характер кристаллизации цеолитов определяется термобарическими условиями при фиксированном составе системы или составом системы при фиксированных термобарических условиях. Если принять во внимание, что изученные цеолитолиты образовались по сравнительно однородному исходному материалу в диагенезе, а преобразующим агентом была морская вода (раствор с буферным свойством), можно считать, что фиксированными (в значительной мере) были и термобарические условия, и состав системы. Иначе говоря, цеолитообразование имело место в сравнительно однородной и устойчивой среде. Как известно, по сравнению с кристаллическими веществами природное стекло характеризуется более низкой энтропией, т.е. более высокой свободной энергией и растворимостью, большей реак-

ционной способностью в низкотемпературных условиях. Распаду стекла способствовали также: 1) значительный резерв водородных ионов в наддонной воде (возникший в результате растворения вулканических газов, которыми был насыщен пепловый материал), 2) гидролиз металлов с поверхности стекла, на что указывает, по мнению Д.Брека [17], повышенный pH супензии тонкоизмельченного природного стекла, 3) переход избытка кремнезема из стекла в раствор. Тонкие пепловые частицы в морской воде начинают распадаться уже во взвешенном состоянии [17,126,130]. Косвенным свидетельством этого является наличие диагенетических цеолитов в отложениях современных морей и озер. По данным Д.Брека [17], скорость растворения природного стекла со 100 см² его поверхности колеблется от 1 до 10 мкг в день. При такой скорости частицы алевритовой размерности могут полностью раствориться в течение первых десятков лет. Р.Сардам считает [172], что преобразование пирокластики риолит-дацитового состава в филлипсит в озерах Невады происходит в течение 600 лет. Р.Хей [131] по C¹⁴ в гейлюссите определяет возраст цеолитизированных туфов в озерных отложениях Калифорнии в 10000±400 лет. Хотя данные Р.Сардама и Р.Хея заметно отличаются от приводимых Д.Бреком, однако они также указывают на возможность массового синтеза цеолитов из продуктов распада кислого стекла в стадию седimentогенеза и диагенеза. Итак, растворение кислого стекла в морской воде происходит в масштабах и со скоростью, вполне достаточных для образования промышленных концентраций цеолитов в диагенезе. Очевидно растворение стекла происходит не на ионном уровне, что в первую очередь справедливо в отношении поведения алюминия в морской воде; для перехода его в раствор и затем в состав анионной группировки (цеолитов и смектитов) требуются значительно более экстремальные условия, чем обстановка морского диагенеза (в частности, весьма высокий pH). Данные по изучению кинетики образования некоторых синтетических цеолитов показывают, что их кристаллизации предшествует формирование исходного гелеобразного субстрата [78,126,130]. Д.Брек [17], отмечая, что образование природных цеолитов происходит путем растворения стекла с его поверхности и последующей перекристаллизации растворенного материала (что согласуется с динамикой образования синтетических цеолитов), вместе с тем не

отрицает возможность их синтеза из гелей. По мнению Р.Баррера [107], формирование сложных решеток цеолитов трудно объяснить последовательным присоединением единичных алюмо- и кремне-кислородных тетраэдров-гидратированных силикатных и алюминатных ионов. Экспериментальные исследования, в том числе по получению цеолитов из вулканического стекла [78, 126, 127, 130, 155], показали возможность их формирования за счет реакций циклических тетраэдров кремнезема. В результате этих исследований установлены константы скорости кристаллизации цеолитов при полимеризации олигомеров кремнезема, а также константы равновесия и свободной энергии первичных цеолитообразующих реакций. Кроме того, синтезированы цеолиты из смеси кремневого и алюмогидроксильного геля и показано, что важным фактором кристаллизации является наличие зародышей в гелевом растворе. Кроме экспериментальных, имеются данные эмпирических наблюдений: в приповерхностном слое осадка обнаружены одновременно все три фазы –стекло, гель и цеолиты [43, 131]. Учитывая всё это, можно думать, что соединения, в виде которых происходит растворение стекла и которые вначале образуют зародыши, а затем кристаллы цеолитов и смектитов представляют собой силикатные и алюмосиликатные блоки, имеющие достаточно сложное строение и близкие к нестехиометрическим полимерам с многочисленными некомпенсированными связями. По данным А.А.Маракушева [49], в структуре кислых стекол существуют алюмосиликатные группировки с изначально кодированными связями между составляющими их элементами: алюминием-гидроксильной группой, кремнием-кислородом, щелочами и щелочными землями. Наличие таких группировок в стекле указывает на его предрасположенность распадаться на автономные алюмосиликатные, тетра- и октаэдрические блоки или обрывки цепей. Полимеризация этих слабо структурированных образований и приводит вначале к формированию гелей, а затем к кристаллизации последних в цеолиты. Таким образом, авторы считают, что цеолитолиты ШГМ и НМ образуются по следующей схеме, отражающей стадийность процесса цеолитообразования.

*Последовательность процессов преобразования пирокластических материалов в цеолитолиты
(месторождения Ширакской группы и Ноембернское)*

I этап		II этап	
седиментогенез		седиментогенез-ранний диагенез	поздний диагенез-ранний катагенез
1 стадия	2 стадия	3 стадия	4 стадия
Осаждение в бассейнах седиментации пирокластического материала (кислого стекла), насыщенного эruptивными газами (HCl , HF и др.) и паром. Растворение газов в морской воде и возникновение предпосылок для распада стекла.	Распад (гидратация и гидролиз) стекла в морской воде на силикатные и алюмосиликатные блоки в условиях локальных зон минералообразования с $pH < 7$.	Поликонденсация алюмосиликатных блоков и формирование гелей в среде с $pH < 7,5$. Область доминирующей активности магния и формирования смектитов.	Кристаллизация гелей в цеолиты в среде с высокой концентрацией и активностью SiO^{4+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , в "закрытой" системе с $pH \geq 7,5$

Переходя к рассмотрению парагенезиса цеолиты-смектиты-кремнистые минералы, отметим, что данные по петрографии и минералогии изученных цеолитолитов указывают на две основные стадии процесса цеолитообразования, как это следует и из приведенной выше схемы. Первая стадия соотносится с седиментогенезом — ранним диагенезом и протекает в “открытой” системе, вторая — с поздним диагенезом — начальным катагенезом и реализуется в “закрытой” системе. “Закрытая” система соответствует ситуации, для которой характерны: наличие порового пространства как среды минералообразования, отсутствие значительного притока в среду Н-ионов, дефицит кислорода, затруднительный вынос вещества за пределы реакции и накопление ее продуктов в иловой воде. Таким образом, в отличие от “закрытой” системы в классическом определении, в данном случае имеет место обмен веществом между системой и средой. На первой стадии осуществляется распад стекла на силикатные и алюмосиликатные блоки, частью их полимеризация, развитие слабо индивидуализированных новообразований, представленных почти изотропными глобулями цеолитов и монтмориллонита, замещающего стекловатую пыль и тонкие волосо-видные поры пемзы. Одновременно образуются опал и (иногда) селадонит. На этой стадии активность магния является преобладающей (формирование смектитов). Вторую стадию можно назвать стадией прогрессивной кристаллизации и возникновения сложных псевдоморфоз по витрокластике. Для нее характерны: формирование видового состава цеолитов, рост индивидуализированных кристаллов в свободных полостях, генерация пренита, селадонита, иддингита, пластинчато-волокнистого монтмориллонита, преобладающая активность щелочей и кальция. При рассмотрении парагенезиса цеолиты-смектиты-кремнистые минералы сразу же возникает вопрос — почему в одинаковых условиях диагенеза, по одному и тому же исходному эксплозивному материалу, на площади месторождения в одних случаях формируются цеолиты, в других — смектиты, нередко образующие самостоятельные залежи промышленного значения. Очевидно, несмотря на сходные условия минералообразования, поля развития цеолитов и смектитов все же существенно различались между собой. На площади ШГМ и НМ распространены цеолитолиты с незначительной примесью смектитов, бентонитовые глины с незначительной примесью цео-

литов и породы смешанного состава с соразмеримым содержанием этих минералов. Таким образом, можно говорить о существовании здесь самостоятельных полей образования цеолитов и смектитов, которые однако иногда перекрывались. По мнению авторов, область цеолитов в основном совпадает с заключительной "закрытой" стадией минералообразования, область смектитов – преимущественно с начальной "открытой". В частности, это следует из того, что для растворения стекла и поликонденсации отделившихся от него тетра- и октаэдрических блоков необходим дополнительный приток в систему Н-ионов, что обеспечивалось при "открытой" стадии минералообразования и было затруднено при "закрытой". Как известно, реакция образования элементарного димера протекает с участием двух ионов водорода (по схеме $2\text{SiO}_4^{4-} + 2\text{H} \rightarrow \text{SiO}_7^{6-} + \text{H}_2\text{O}$). Очевидно, для образования полимеров (смектитов и цеолитов) из продуктов распада стекла водородных ионов потребуется значительно больше. Таким дополнительным источником Н-ионов могли стать газы, которыми был насыщен исходный вулканический материал. Исследования показали, что механизм формирования туфов ШГМ и НМ предполагает сохранение в потоке части тепла и летучих к моменту их осаждения. Хлор, сульфат- и фторид-ионы, углекислота, растворяясь в морской воде, могли создать множество активных локальных центров минералообразования с низким рН. По-видимому, немаловажное значение имели и собственно морские газы (CO_2 , H_2S , O_2), а также особенности их распределения в бассейне в зависимости от глубины, удаленности от берега, жизнедеятельности организмов и т.д. Р.Хей [151] наблюдал фациальную приуроченность цеолитовых и глинистых минералов: в прибрежных осадках озер преобладает монтмориллонит и слабо измененное стекло, которые, по мере удаления от берега, сменяются филипситом, клиноптиолитом и другими цеолитами. На месторождении Итая (Япония) выделяются три зоны [178], в которых также прослеживается переход вулканического стекла и монтмориллонита (первая зона) в клиноптиолит и морденит (вторая зона) и затем в альбит (третья зона). Как известно, в морской воде, в отличие от поровой, ионы магния в 5-6 раз преобладают над ионами калия и кальция. Очевидно, поэтому на метастабильных продуктах растворения стекла вначале фиксируются катионы маг-

ния, образуя ядра монтмориллонита. Магний занимает прежде всего вакантные позиции в октаэдрических группировках, проявляющих себя как нестехиометрические полимеры. На площади ШГМ и НМ область формирования смектитов в основном ограничивалась наддонной водой и верхними слоями осадка, где имелся избыток Н-ионов и магния, происходило активное взаимодействие стекла и морской воды, имел место более свободный транзит вещества, интенсивнее осуществлялась поликонденсация алюмосиликатных и силикатных группировок. Д.Брек считает [17], что если в растворе содержатся ионы водорода, они начинают конкурировать с другими катионами и в зависимости от соотношения конкурирующих ионов образуются либо цеолиты, либо глинистые минералы. Хотя здесь не все конкретизировано, однако важно утверждение о существовании различных полей формирования цеолитов и смектитов. Вероятно, смектиты образовались не только путем синтеза продуктов растворения стекла, но и в результате его гидролиза, сопровождавшегося ограниченным обменом и перестройкой остаточного алюмосиликатного материала, т.е. метасоматическим путем в относительно консолидированном осадке, в области преимущественного развития цеолитов, что и явилось причиной формирования пород смешанного, цеолит-смектитового, состава. Об этом свидетельствуют, в частности, сохранившиеся в бентонитовых глинах НМ и ШГМ детали реликтовых структур туфов.

По мере захоронения осадка, возрастания "закрытости" системы, изменения соотношения концентраций щелочей и щелочных земель в поровой воде (по сравнению с наддонной), в силу вступают такие факторы, как ионные потенциалы, заряд, определяющие химическую активность элементов. В результате на поверхности продуктов растворения стекла в больших масштабах фиксируются ионы калия и натрия, что знаменует массовое формирование цеолитов. Возможно, последние образуются и в поле развития смектитов, однако масштабно цеолиты фиксируются там, где генерация смектитов в основном прекращается. В условиях низких температур скорости реакций образования алюмосиликатов незначительны [78, 107, 126, 130], поэтому до завершения катагенеза в смектиты успевает преобразоваться лишь наиболее реакционноспособная часть стекла — витрическая пыль (в породах смешанного состава

смектиты концентрируются в основном во фракции <0,01 мм). Таковы условия формирования цеолитов и смектитов ШГМ и НМ. Третий компонент рассматриваемого парагенезиса, кремнезем, является одним из важнейших факторов цеолитообразования, а минеральные формы SiO_2 -низкотемпературный кристобалит, халцедон, опал – постоянными его спутниками. Источниками кремнезема, цеолитов и смектитов является одно и то же исходное вещество – пирокластический материал кислого состава. Вынос избытка кремнезема из стекла способствует его полному распаду, что особенно интенсивно проявляется на границе твердой фазы и воды [29]. О пересыщенности кремнеземом среды минералообразования свидетельствует, в частности, повышенное содержание в цеолитолитах свободного SiO_2 (табл.25). Вынос кремнезема из стекла осуществлялся в столь значительных масштабах, что его хватило не только на построение структур цеолитов и смектитов, а также на рассеянные формы минералов, но и на образование самостоятельных линз и пластов кремнистых пород мощностью до 2-3, редко до 6м. Обычно они подстилают пласты цеолитолитов и бентонитов, но иногда встречаются и на других уровнях разрезов. Нужно отметить, что залегающие выше рудовмещающей толщи известняки НМ также интенсивно окремнены, что свидетельствует об активности кремнезема в стадию катагенеза, т.е. об относительной продолжительности процесса цеолитообразования.

Таблица 25

*Содержание свободного кремнезема
в различных минеральных типах цеолитолитов
Ширакской группы и Ноемберянского месторождений*

Месторождения	Минеральные типы	Пределы колебаний	Средние содержания, вес. %
ШГМ	Клиноптилолитовый	5,8-24,4	12,0
	Морденитовый	3,9-10,4	5,8
	Анальцимовый	6,6-11,8	9,2
	Смешанный	4,6-9,1	8,0
НМ	Клиноптилолитовый	4,3-12,5	6,5
	Стильбитовый	3,1-9,1	7,4
	Анальцимовый	3,3-17,4	9,0
	Смешанный	4,8-8,8	7,2

Установлено, что в природных водах кремнезем растворяется только до определенной концентрации, образуя истинный раствор, а избыток его приводит к полимеризации SiO_2 и формированию коллоидных систем [29, 44, 61]. При этом растворимость SiO_2 практически не изменяется в природных средах с pH от 1 до 8,5; лишь при pH>9 она резко возрастает в связи с диссоциацией монокремневой кислоты [29]. Очевидно, в древних бассейнах кремненакопление имело свои особенности [92], но в общем случае, если диспергированный кремнезем превышает критическую концентрацию для данной системы, то в образующихся коллоидных растворах он оказывается неустойчивым. Это обстоятельство оценивается [29, 44, 61] как начало осаждения кремнезема: при поступлении в систему новых его порций происходит полимеризация частиц и их фиксация. Авторы считают, что на НМ и ШГМ аморфный кремнезем (опал) осаждается из гелей, образовавшихся в результате полимеризации тетраэдрических блоков — продуктов распада кислого стекла. При этом осаждение основной массы кремнезема предшествует осаждению смектитов и цеолитов, если учесть, что линзы и пластины кремнистых пород, как правило, подстилают залежи бентонитов и цеолитолиты. Скрытокристаллические (халцедон) и кристаллические (низкотемпературный кристобалит) формы кремнезема образуются по опалу, скорее всего в стадию катагенеза.

В заключение коротко об условиях формирования видового состава изученных цеолитолитов и особенностях распределения на НМ и ШГМ цеолитовых минералов. Нет достаточной ясности в вопросе о том, — в каких именно конкретных, геохимически узко ограниченных условиях фиксируются те или иные цеолитовые минералы. Вместе с тем, исследователи [78, 160, 162, 178] единодушны, считая, что определяющими факторами формирования видового состава цеолитолитов являются геохимические условия среды цеолитообразования и природа исходного материала. Низкие температуры, колебание pH, наличие пересыщенных кремнеземом поровых растворов определяют метастабильные условия реакций цеолитообразования. В этих условиях, как считают [17, 78, 160, 178], пределы полей кристаллизации отдельных видов цеолитовых минералов определяются соотношением активностей щелочей, щелочных земель и кремнезема. Однако надо полагать, что другие

факторы также имеют важное значение (фациальная обстановка, гранулометрия исходного материала, pH среды и т.д.). Поля развития клиноптилолита, морденита, стильбита, анальцима, филлипсита на ШГМ и НМ определялись концентрацией натрия, калия, кальция и кремнезема в поровой воде, их активностью на разных стадиях цеолитообразования, pH среды, химическим и гранулярным составом исходного материала, а также морфологией бассейнов седimentации.

Поскольку процесс цеолитообразования протекает непрерывно, вплоть до полной герметизации системы транзита, характеристики поровых растворов постоянно меняются: после разгрузки (осаждения цеолитов и кремнезема) они становятся недосыщенными, затем (с поступлением новых порций вещества) вновь пересыщенными и т.д. По мнению авторов, фиксация морденита соответствует моменту максимальной концентрации в растворе кремнезема и щелочей при доминирующей активности натрия и слабо щелочных значениях pH. Р.Сардам и Р.Паркер [172] считают, что морденит в отложениях формации Грин Ривер образуется вместе с монтмориллонитом и клиноптилолитом при pH 8; при pH 8-9 формируется анальцим, pH 9 – филлипсит, pH 10 – калишпат и галит. Примерно такие же значения pH при фиксации указанных минералов приводят и другие исследователи [17,78,119,127,131, 159]. Условия для образования морденита предпочтительно возникают при растворении наиболее кремнистых стекол, на что указывают особенности вторичных изменений и химизм морденитовых пород ШГМ. В сходных условиях образуется и клиноптилолит, но, очевидно, при доминирующей активности калия. Не случайно, что среди прочих цеолитов чаще всего в ассоциации с морденитом встречается клиноптилолит. В отложениях соляных озер наблюдается связь между цеолитовыми минералами и степенью осолонения бассейнов [114,131,164]: значительные концентрации клиноптилолита и морденита отмечаются для обстановки, близкой к нормально-морской; по мере усиления эвапоритизации формируются ассоциации с филлипситом, эрианитом, шабазитом, анальцимом, клиноптилолитом, после которых фиксируются собственно эвапоритовые минералы. Таким образом, условия, благоприятные для формирования клиноптилолит-морденитовой ассоциации, соответствуют низкому уровню эвапоритизации озер или же морской

воде с несколько повышенной концентрацией солей. Морденит-клиноптилолитовая минерализация характерна для многих месторождений США, Европы и Азии [34, 50, 121, 131, 145, 159, 172]. Она является обычной [48, 58] для перлит-цеолитовых месторождений (что также указывает на тяготение этих минералов к фациям высококремневых стекол) и широко распространена в областях современного вулканизма, где формируется при низких давлениях и температурах в слабощелочной среде [58]. Соотношение компонентов в ассоциации морденит-клиноптилолит может быть различным, но чаще преобладает клиноптилолит — как в океанических отложениях, так и в континентальных. В меловых и палеогеновых отложениях океанов господствует клиноптилолит [43, 45]. Исследованный А.Г. Коссовской [43] образец океанической эоценовой породы почти полностью состоит из кристобалита и клиноптилолита. В меловых и палеогеновых вулканогенно-осадочных формациях Альпийской области заметно преобладает клиноптилолит, как и в эоценовой формации Грин Ривер (США), в кремнисто-меловых формациях Англии и Урала, в вулканогенно-осадочных формациях фанерозоя Сибири, Монголии, Японии и в других регионах [18, 34, 50, 54, 99, 164]. Создается впечатление, что условия для образования промышленных скоплений морденита возникают значительно реже, и что это в основном связано с установлением в растворах относительно редкого соотношения активностей натрия, калия, кальция и кремнезема. Отметим, что морденит образует значительные концентрации только на ШГМ, а на НМ встречается в качестве примеси, тогда как клиноптилолит широко развит на обоих месторождениях.

Образование анальцимовых пород, распространенных на НМ и ШГМ, авторы связывают с перерождением сравнительно низкокремневых стекол в условиях узких заливов с повышенной концентрацией натрия, а также с более грубообломочными, алевритопсаммитовыми фациями. По данным Р.Хея [131], в современных и плейстоценовых озерах Калифорнии с максимальной концентрацией солей анальцим образуется совместно с калишпатом и сирлезитом, т.е. при достаточно высоком значении pH. В менее минерализованных озерах он ассоциируется с филлипситом, клиноптилолитом, эрионитом. Но во всех случаях анальцим фиксируется позднее других цеолитов по схеме [131]: стекло → гель → фил-

липсит → клиноптиполит → анальцим. А.Гуд и Р.Шеппард [125] также отмечают тяготение анальцима к отложениям центральных частей озер. Анальцим образуется и путем прямого осаждения из вод или поровых флюидов современных содовых озер и древних морских бассейнов [55,96,126,131]. В разрезе морских эвапоритовых формаций [96] анальцимсодержащие породы обычно залегают над соленоносными отложениями, что также указывает на формирование его в условиях повышенной активности натрия. Отмеченные и другие данные [17,55,78], а также особенности вещественного состава анальцимовых пород ШГМ и НМ, позволяют считать, что анальцим фиксируется здесь после клиноптилолита и морденита из недосыщенных кремнеземом и насыщенных щелочами и кальцием поровых флюидов.

Цеолитолиты с породообразующим стильбитом имеются только на НМ. В отличие от данных относительно структуры стильбита [17,78,107,119], сведений об условиях его образования в осадочных и вулканогенно-осадочных формациях очень мало. Авторам неизвестны большие скопления диагенетического стильбита на территории бывшего СССР и во всей Альпийской области (по крайней мере, в доступной им литературе нет такой информации). Минералогические концентрации аутигенного стильбита также достаточно редки [42,179]. Обычно значительные скопления стильбита связаны с гидротермально-измененными породами в вулканогенных и плутоногенных формациях [17,78]. Во всех генетических типах пород стильбит практически постоянно ассоциируется с кальцитом. Тесная пространственная связь стильбита с хемогенными карбонатными отложениями отмечается и на НМ. Это обстоятельство, а также особенности состава стильбита НМ (в частности, высокое содержание в нем кальция) позволяют предположить, что массовое его осаждение связано с периодами возрастания активностей CO_2 и кальция в бассейнах седиментации, а также повышения роли низкокремневых стекол. Очевидно, рост активностей CO_2 и кальция препятствует формированию щелочных и стимулирует масштабное осаждение кальциевых цеолитов. Можно предположить, что массовое формирование стильбита и хемогенное карбонатообразование на НМ – процессы взаимосвязанные или сопряженные. Во всяком случае, периоды образования здесь значительных концентраций стильбита четко коррелируются с периодами интенсивного карбо-

натосбразования. Возможно, этим объясняется отсутствие стильбита на ШГМ, где хемогенное карбонатообразование по сравнению с НМ было резко подавлено.

Филлипсит в цеолитолитах ШГМ и НМ содержится в качестве второстепенной примеси, что затрудняет его генетическую интерпретацию. Он встречается во всех типах пород, но чаще ассоциируется с анальцимом. В миоценовых океанических отложениях филлипсит является породообразующим минералом и формируется в результате палагонитизации базальтовых туфов [43] или за счет андезит-дацит-риолитовой пирокластики в диагенезе [45]. На континентах он довольно часто встречается в соляных озерах, где образуется по кислой пирокластике [171], однако промышленные концентрации филлипсита в морских древних отложениях очень редки. По данным А.С. Михайлова [55], на территории бывшего СССР известно только одно месторождение филлипсита, локализованное в верхнэоценовой туфогенной толще Ахалцихского района (Грузия). Значительные концентрации филлипсита отмечаются также в неогеновых вулканогенно-осадочных отложениях Италии, где он является одним из основных промышленных цеолитовых минералов и образуется в диагенезе по вулканокластическому материалу [160]. Можно предположить, что филлипсит образуется на НМ и ШГМ за счет стекла с сравнительно низким модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ из недосыщенных кремнеземом поровых флюидов с максимальным значением pH, до или после фиксации морденита и клиноптилолита. При обильном поступлении в систему кремнезема (как было показано выше), состояние недосыщенности им поровых растворов было кратковременным и, очевидно, поэтому филлипсит образует здесь лишь рассеянную минерализацию.

Особенности формирования видового состава цеолитолитов ШГМ и НМ позволяют заключить, что для образования ряда цеолитов достаточно было незначительного изменения параметров среды минералообразования. Такая же чувствительность к небольшим изменениям отмечается и при цеолитообразовании в областях современного вулканизма [56]. Иначе трудно объяснить многообразие цеолитовых минералов в составе однотипных аргиллизитов в пределах одного месторождения. Вместе с тем, пока еще нет полной ясности в том, какие именно "узкие" геохимические барьеры стимулируют фиксацию тех или иных видов цеолитовых минера-

лов. Детализация этого важного вопроса – задача будущих исследований.

По-видимому, можно считать установленным (по крайней мере, для некоторых обстановок) зональное размещение цеолитовых фаций. Примеры латеральной зональности в новейших отложениях приводились выше [131, 178]. В эоценовой формации Грин Ривер закартирована прибрежная зона монтмориллонита со свежим стеклом без цеолитов, которая к центру бассейна сменяется морденит-клиноптилолитовой зоной и затем – морденит-клиноптилолит-анальцимовой [162, 164, 172]. В вулканогенно-осадочных формациях мела, палеогена и неогена ряда районов Японии выделяются [176] следующие зоны, отражающие изменение минеральных фаций в зависимости от различных факторов минералообразования: вулканическое стекло + монтмориллонит + опал → морденит + клиноптилолит + монтмориллонит → гейландит + анальцим → ломонит + корренсит + хлорит (очевидно, последняя зона относится к фациям регионального метаморфизма). Примеры вертикальной зональности в распределении цеолитов в мощных осадочных и вулканогенно-осадочных толщах Якутии, Новой Зеландии и Австралии приводятся в работах [42, 119, 179]. В целом в верхней секции разрезов (мощностью 4–5 км) распространены цеолиты гейландитовой группы и анальцим, ниже анальцим-кварцевая ассоциация сменяется альбит-кварцевой, а гейландитовая – ломонитовой; еще ниже, у основания разрезов, ломонит замещается пренитом и пумпеллиитом. Возникновение зональности обычно связано с геологическими и геохимическими факторами минералообразования. В этой связи представляют интерес данные С.В. Горянова и И.А. Белицкого [27], показавших возможность образования зональности в цеолитах на ионном уровне в результате обменных реакций; к сожалению, из цитированной работы не совсем ясно – каков геологический эффект этого явления. На площади развития цеолитолов ШГМ и НМ отсутствует сколько-нибудь отчетливо выраженная горизонтальная или вертикальная зональность в распределении цеолитовых минералов. Очевидно, это объясняется низким уровнем постседиментационного изменения цеолитолов, сравнительно однородным составом исходного вещества и морфологией бассейнов седиментации. Слабо дифференцированный пепловый материал осаждался в сравнительно узких бассейнах, с са-

мого начала предопределяя незакономерное распределение зон с локальными особенностями цеолитообразования. Далее действовали такие факторы, как газонасыщенность пеплового материала, скорость захоронения осадков (т.е. продолжительность пребывания частиц в открытой или "закрытой" системах), химическая активность участвующих в реакции элементов на разных стадиях минералообразования. Сложное сочетание указанных факторов исключало первичное зональное распределение минералов, но обусловило формирование цеолитов разного видового состава в различных соотношениях со смектитами. Постседиментационные изменения на уровне катагенеза, сравнительно незначительная амплитуда погружения осадков, слабое проявление регионального метаморфизма (связанного со складчатостью) не способствовали зональному перераспределению цеолитов и смектитов по степени их гидратации и устойчивости к различным термобарическим условиям.

В нескольких пунктах ШГМ (севернее с.Кети, в районе с.Лернанецк и г.Ухта-сар) рудовмещающая толща прорвана дайкообразными телами андезито-дацитов, вероятно, верхнеэоценового возраста [31]. Вдоль эндоконтактов этих тел вмещающие туфы подвергнуты гидротермальному изменению. Интенсивность изменения к экзоконтактам постепенно ослабевает и далее признаки гидротермальной деятельности полностью исчезают. В зоне гидротермально-измененных пород развивается инородная для данной формации ассоциация с кристаллическим кальцитом, агатом, жильным кварцем, с другими гидротермальными минералами, в том числе — с клиноптилолитом и морденитом. Наличие здесь последних двух минералов, родственных парагенезам рудовмещающей толщи, может рассматриваться как пример конвергенции при формировании цеолитовых фаций.

Глава 5. О ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЦЕОЛИТОЛИТОВ ШИРАКСКОЙ ГРУППЫ И НОЕМБЕРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время уже имеется достаточно материала для общей (предварительной) оценки технологических свойств цеолитов ШГМ и НМ. С этой точки зрения они изучались главным образом в период детальной разведки месторождений (Авакян, 1975; Апресян, 1988; Багдасарян и др., 1986, фонды ГУ Армении, Чернышев и др., 1988, фонды ПО "Армгеология"). Нужно отметить, что до сих пор не составлены (не изданы) универсальные ГОСТ-ы для характеристики технологических свойств цеолитового сырья и регламентации по его использованию в тех или иных областях. Для каждого конкретного случая разрабатываются региональные ТУ и критерии оценки цеолитолитов. Подобные нормативные документы разработаны и для цеолитолитов ШГМ и НМ в соответствующих лабораториях Москвы, Еревана и других центров. В 1975 году исследованы адсорбционные свойства цеолитолитов НМ с целью использования их в различных технологических процессах (Кныш, фонды п/я А 3732, Харьков, 1975). В 1981 году в ИМГРЭ (Москва) были разработаны критерии для составления временных технологических требований к цеолитолитам НМ с целью использования их в качестве кондиционеров почв, антислеживателей удобрений, кормовой добавки и дезодорантов (Зубков и др., фонды Бронницкой ГФЭ, 1981). Здесь же в 1986 году проведены работы по созданию эталонных проб для НМ (Союзгеолфонд, ИМГРЭ, Москва; фонды УГ Армении, Ереван, 1986). В 1984 году были утверждены ТУ 2561-81 "Природные цеолиты", разработанные в НИИ животноводства (Захарян и др., фонды НИИЖиК, Ереван, 1985). В 1986 году проведены исследования с целью выяснения возможности использования цеолитолитов ШГМ и НМ в качестве сор-

бентов для улавливания окислов азота и наполнителей каучуков и пластмасс (Гюльзадян и др., фонды ЕрПИ, Ереван, 1986).

При составлении настоящего раздела авторы широко пользовались результатами этих исследований. Хотя указанные материалы недостаточны для полного представления о технологических свойствах цеолитолитов ШГМ и НМ, однако они позволяют судить об этом вполне определенно.

Данные ИМГРЭ, регламентирующие использование цеолитолитов НМ в сельском хозяйстве, показаны в таблице 26. Значительная часть ноемберянских цеолитолитов отвечает указанным в таблице требованиям и, следовательно, они могут быть использованы в сельском хозяйстве, птицеводстве и животноводстве. Для этих целей необходимо сепарировать гранулярные фракции или получать их при помощи специального дробильно-помольного оборудования. На Кубе фракция менее 1мм используется как добавка к кормам животных (до 0,7мм) и птиц (0,7-1мм), фракция 1-3мм применяется для коррекции качества почв, как адсорбенты и подстилки для домашних животных, фракция 3-8мм – как активный слой в гидропонике [37]. В таблицах 27 и 28 приводятся требования к качеству клиноптилолитовых пород, используемых в ионнообменной и адсорбционной технологии. Для окончательного решения этого вопроса необходимо разработать соответствующие нормативные документы, но уже сейчас можно утверждать, что ноемберянские цеолитолиты соответствуют указанным требованиям. В частности, исследования показали, что кристаллическая решетка породообразующего клиноптилолита устойчива до 350°C (точнее, клиноптилолит сохраняет способность к регенерации); признаки ее деформации отмечаются после 400°C. Адсорбционная ёмкость по парам воды при относительной влажности 10% составляет 6-7г на 100г обезвоженного порошка, при 40% – 8-10г на 100г цеолитовой массы. Цеолитолиты достаточно устойчивы в кислых жидких и газовых средах. Они обладают также довольно высокой катионно-обменной ёмкостью по NH_4 -иону, а по CaO адсорбционная ёмкость колеблется в пределах 150-175мг/г; при этом в поглощенном комплексе преобладающими катионами являются Са и К (табл.32).

Свойство	Норма	Среднее значение	Погрешность
Комплексная ёмкость по NH_4^+ , мг/г	150-175	165	±10
Адсорбционная ёмкость по CaO , мг/г	150-175	165	±10
Время разрушения в кислой среде, ч	<10	8	±2
Время разрушения в щелочной среде, ч	<10	8	±2
Время разрушения в газовой среде, ч	<10	8	±2
Коэффициент использования влажности	0,9-1,0	0,95	±0,05
Коэффициент использования температуры	0,9-1,0	0,95	±0,05
Коэффициент использования давления	0,9-1,0	0,95	±0,05
Коэффициент использования концентрации	0,9-1,0	0,95	±0,05
Коэффициент использования времени	0,9-1,0	0,95	±0,05

Таблица 26

*Требования к клиноптилолитовым породам Ноемберянского месторождения
для использования их в сельском хозяйстве и животноводстве*

Параметры	Кондиционирование почв	Антислеживатель удобрений	Кормовая добавка	Дезодорант
Содержание клиноптилолита, %	50 и более	50 и более	50 и более	50 и более
Преобладающие обменные катионы	Ca, K	Ca, K	Ca, K	Ca, K
Размер частиц, мм	менее 1	менее 1	менее 1	менее 1
Опыляемость	средняя	средняя	средняя	средняя
Удельный вес, г/см ³	2,15-2,36	2,15-2,36	2,15-2,30	2,10-2,30
Токсичность	не допускается	не допускается	не допускается	не допускается
Влага, %	не более 10	не более 10	не более 10	не более 10
Содержание фтора, %	не более 0,15	не более 0,15	не более 0,15	не более 0,15
Содержание ртути, %	не более 0,006	не более 0,006	не более 0,006	не более 0,006
Содержание свинца, %	не более 0,006	не более 0,006	не более 0,006	не более 0,006
Наличие частиц металлов с острыми краями	не допускается	не допускается	не допускается	не допускается

Таблица 27

**Требования к качеству клиноптилолитовых пород,
используемых в ионнообменной технологии**

Параметры	Нормы
Содержание клиноптилолита, %	60 и более
Размер частиц, мм	1 – 2
Прочность на сжатие, кг/см ²	не менее 300
Термоустойчивость, °С	не менее 350
Содержание окислов, %	
кремния	64-69
титана	0,1 – 0,3
алюминия	11 – 13
кальция	1,3 – 3,1
калия	1,7 – 3,5
натрия	0,5 – 3,7

Таблица 28

**Требования к клиноптилолитовым породам, используемым
в адсорбционной технологии**

Параметры	Нормы
Содержание клиноптилолита в породе, %	60 и более
Размер частиц, мм	3 -8
Преобладающие молекулы (адсорбенты)	кремнезем
Диаметр,	3,5
Гравиметрический (насыпной) уд.вес, г/см ²	0,75-1,0
Температура активации, °С	300-350
Термостабильность, °С	100
Химическая стабильность в пределах pH среды	1-14
Щелочность, pH водной вытяжки	9-11
Индекс механической прочности, кг/мм ²	1
Устойчивость в цикле сорбция-регенерация	100
Форма частиц	шаровидная эллипсоидальная

Выяснена возможность обогащения ноемберянских цеолитолитов гравитационным методом. Установлено, что цеолиты концентрируются, главным образом, во фракции 0,05-0,1мм; в более крупных фракциях содержится значительное количество обломочного материала, в менее крупных — глинистых минералов. В 1978 году Н.Ф.Челищев с сотрудниками изучали [94,95] клиноптилолиты различных месторождений (в том числе НМ) и пришли к выводу о возможности их применения в качестве сорбентов для очистки питьевой воды. В 1988 году, в процессе детальной разведки участка Нор-Кохб (Чернышев и др., 1988), был выяснен ряд параметров ноемберянских цеолитолитов (табл.29). Указанные авторы проводили также атомно-адсорбционные исследования, подтвердившие отсутствие вредных примесей в цеолитолитах и в ассоциирующихся с ними породах. Ими же проведены испытания по введению цеолитового порошка в кислую ($pH=5,9$) дерново-подзолистую почву. При этом наблюдается повышение урожайности, улучшение качества зерна, уменьшение в почвенном слое токсичных и радиоактивных веществ. Проводились также опыты по обогащению цеолитолитов и синтезу из них искусственных цеолитов. Сделан вывод о том, что флотационный способ обогащения в водной среде нецелесообразен, поскольку посторонние примеси при этом плохо сепарируются. Эффективным представляется гравитационный метод обогащения сухой смеси, а также магнитно-гидростатическая сепарация. Авторы указанной работы считают, что из ноемберянских цеолитолитов можно синтезировать искусственные цеолиты типа NaA , NaX , а также фоязит, содалит, анальцим, филлипсит, морденит. Они считают, что ноемберянские цеолитолиты могут быть использованы в химической промышленности и металлургии, в частности, для каталитического окисления жидких и газообразных отходов объединения "Наирит". Наконец, ими, в сотрудничестве с другими организациями, разработана опытно-промышленная установка, при помощи которой успешно очищались сточные воды от аммиака, с последующим использованием продуктов регенерации в качестве наполнителей. До сих пор речь шла главным образом о ноемберянских цеолитолитах, ниже приводятся некоторые данные, касающиеся цеолитолитов обоих месторождений. Изучение технологических свойств ширакских цеолитолитов проводилось в процессе детальных поисково-разведочных работ на участке Лернанцк

(Апресян, 1988). Основываясь на данных лабораторных (технологических) исследований, автор указанной работы утверждает, что ширакские цеолитолиты по своим свойствам близки ноемберянским, сокирнийским (Закарпатье) и карадагским (Крым). Таким образом, они могут быть использованы в тех же областях, что и ноемберянские, в частности, в сельском хозяйстве, животноводстве, птицеводстве, как кондиционеры почв, в качестве сорбентов и наполнителей.

Таблица 29

*Физико-механические и другие параметры цеолитолитов
Ноемберянского месторождения^x*

Параметры	Нормы
Естественная влажность, %	6,17 – 10,05
Средняя влажность, %	6,5
Объемная масса (плотность с порами), т/м ³	1,75 – 1,96
Плотность, г/см ³	2,49 – 2,63
Объемная насыщенная масса добытой породы, т/м ³	1,6
Пористость, %	24,87-32,36
Водопоглощение, %	9,64 – 15,54
Предел прочности при сжатии, кг/см ²	3,34 – 9,52
Радиологический фон, гамма-излучение	в пределах санитарной нормы

^x Испытания проводились на образцах участка Нор-Кохб.

Авторы настоящей работы передали образцы цеолитолитов ШГМ и НМ в институт “Камень и силикаты” с целью выяснения возможности их использования в ионнообменной и адсорбционной технологиях. Группой сотрудников этого института под руководством Э.Р.Саакян разработан метод получения на основе перлитов и цеолитолитов ячеистых стекол комбинированного состава. Различные модификации ячеистых стекол (рис.27) отличаются количественными, но не качественными характеристиками, что, по-видимому, связано с их удельной поверхностью. Ячеистые стекла представляют собой довольно активные сорбенты, состоящие из алюмосиликатной аморфной фазы с весьма высокой пористостью, а также цеолитовых, по-видимому, модифицированных (не исходных) минералов. В таблице 30 приводятся основные их характеристики.

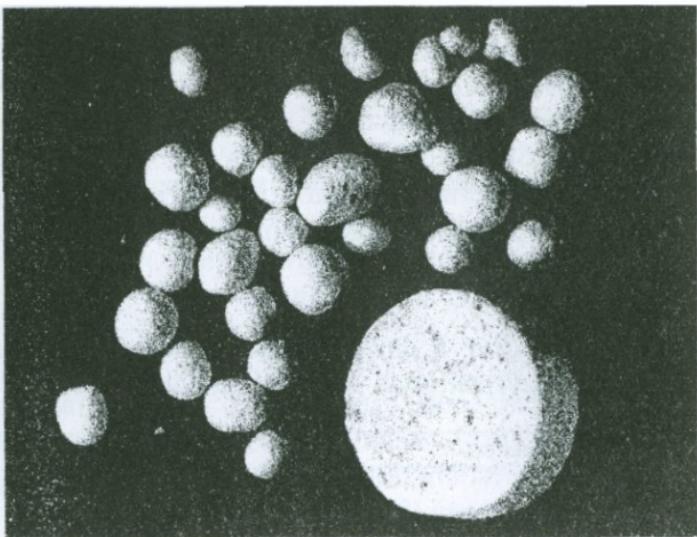


Рис.27. Ячеистые стекла двух модификаций
(получены на основе цеолитолитов ШГМ и НМ).

Таблица 30

*Основные характеристики ячеистых стекол
на основе цеолитолитов
Ширакской группы и Ноемберянского месторождений*

Параметры	Показатели
Насыпная плотность, кг/м ³	150-300
Водопоглощение, %	61-84
Адсорбционная ёмкость по CaO, мг/г	150-175

При сопоставлении этих показателей с данными, приведенными в таблицах 26-29, можно заметить улучшение адсорбционных свойств гранулятов по сравнению с исходными цеолитолитами. Ячеистые стекла рекомендуются для использования их в различных областях технологии в качестве активных сорбентов.

Важным критерием, определяющим возможность применения цеолитолитов в животноводстве и в сельском хозяйстве, является их экологическая чистота (отсутствие в них повышенных концентраций токсичных и других вредных элементов), а для использования их в ионнообменной технологии в качестве селективных

Таблица 31

*Содержание вредных элементов-примесей в цеолитолитах
Ширакской группы и Ноемберянского месторождений*

№ №	Месторождение	Pb (2 10 ⁻³)*	As (1,5 10 ⁻⁴)	Cd (1 10 ⁻⁵)	Be (5,5 10 ⁻⁴)	Sc (3 10 ⁻⁴)	F (8 10 ⁻²)	Hg (8 10 ⁻⁶)
1а	Ширакское	0,00042	0,008	0,0003	0,00010	0,00032	0,01-0,02	8 10 ⁻⁶ -1 10 ⁻⁵
1Л	—“—	0,00042	—“—	—“—	—“—	0,00010	—“—	—“—
4Л	—“—	0,0013	—“—	—“—	—“—	—“—	—“—	—“—
5А	—“—	0,00042	—“—	—“—	—“—	0,00024	—“—	—“—
5Л	—“—	0,0013	—“—	—“—	0,00013	—“—	—“—	—“—
6Л	—“—	0,0010	—“—	—“—	—“—	—“—	—“—	—“—
8а	—“—	—“—	—“—	—“—	0,00010	—“—	—“—	—“—
8Л(а)	—“—	0,0018	—“—	—“—	0,00013	0,00032	—“—	—“—
8Л(б)	—“—	0,0013	—“—	—“—	—“—	—	—“—	—“—
9А	—“—	0,0010	—“—	—“—	—“—	0,00032	—“—	—“—
34Н	Ноемберянское	0,00042	—“—	—“—	0,00100	0,00024	—“—	—“—
55Н	—“—	0,0013	—“—	—“—	—“—	-	—“—	—“—
68Н	—“—	0,00042	—“—	—“—	—“—	0,00024	—“—	—“—
130Н	—“—	0,0010	—“—	—“—	—“—	0,00010	—“—	—“—

* В скобках указаны кларки соответствующих элементов в изверженных породах кислого состава (по Виноградову).

сорбентов и молекулярных сит большое значение приобретают состав обменных катионов и ёмкость поглощенного комплекса. Эти данные* приводятся в таблицах 31 и 32. Из таблицы 31 видно, что содержание вредных элементов-примесей в цеолитолитах не превышают кларки в кислых изверженных породах, т.е. можно считать их экологически не опасными. Как видно из таблицы 32, цеолитолиты характеризуются, как правило, достаточно высокой ёмкостью поглощения, а преобладающими обменными катионами являются пары: кальций и калий, кальций и магний.

Таблица 32

*Состав обменных катионов и ёмкость поглощения
цеолитолитов Ширакской группы и Ноемберянского
месторождений*

Месторождение, № образца	Обменные катионы в мг/экв на 100г породы (порошка)				Ёмкость поглощения
	Ca	Mg	Na	K	
Ноемберянское 55н	35,99	4,70	0,13	4,44	45,26
Ноемберянское 34н	53,38	5,83	0,35	1,72	61,28
Ноемберянское 4н	56,54	5,17	0,26	1,84	63,81
Ноемберянское 130н	55,53	4,91	0,33	3,44	64,21
Ноемберянское 68н	64,02	4,66	0,14	2,06	70,88
Ширакское 1к	47,70	5,58	0,01	10,00	62,99
Ширакское 2А	8,59	3,08	0,05	13,07	24,79
Ширакское 1ц	45,58	6,50	0,00	22,95	75,03
Ширакское 1ух	21,92	12,75	0,11	14,00	48,78
Ширакское 3л	18,36	1,50	0,12	13,01	32,99

Таким образом, основываясь на существующие материалы и разработки по вопросу о технологических свойствах, цеолитолитов ШГМ и НМ, можно утверждать, что они могут быть использованы как кормовые добавки для домашних животных и птиц, для корректировки почв, как антислеживатели удобрений, для повышения урожайности и качества урожая зерновых, плодовых и других культур, для очистки питьевых и сточных вод, а в виде модифицированных ячеистых стекол — как активные сорбенты для очистки жидких и газовых систем, в химической промышленности, строительстве и металлургии.

* Анализы выполнены в соответствующих лабораториях ИГН НАН РА

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ширакская группа месторождений цеолитолитов расположена в крайней северо-западной части РА, в Севано-Ширакской структурно-формационной зоне, в контуре Ширакского блока. Площадь распространения цеолитолитов составляет примерно 240кв.км. Начиная с с.Покр Сариар на востоке, с.Кети на юге и с.с.Вардахбюр, Гоговит на севере, она протягивается в виде полосы шириной около 40км в северо-западном направлении, вплоть до государственной границы с Турцией. На этой площади цеолитолиты образуют ряд изолированных друг от друга участков, разобщенных главным образом выходами молодых лав. Цеолитолиты локализованы в вулканогенно-осадочной формации среднеэоценового возраста, мощностью до 2000м, примерно в средней секции ее разреза, в так называемой ширакской свите. Отложения рудовмещающей толщи, представленные в основном пепловыми туфами кислого состава и вулкано-терригенными породами, слагают крылья Ширакской и (отчасти) Базумской антиклиналей. Залежи цеолитолитов представляют собой полого падающие пласты с простиранием до 2, реже 3км. Мощность залежей обычно составляет 5-8, иногда более 20м. На отдельных участках падение пластов разное, в основном южное и юго-восточное, угол падения от 20 до 30°. Наиболее перспективными являются участки Аргнадем, Лернанцк, Торосгюх, Камхуд. Прогнозные суммарные (по всем участкам) запасы цеолитолитов оцениваются примерно в 900 млн.тонн.

Цеолитолиты неоднородны по минеральному и химическому составу. Выделяются клиноптилолитовые (60-60% клиноптилолита), морденитовые (60-80% морденита), анальцимовые (50-60% анальцима) и цеолитолиты смешанного состава (с различным соотношением цеолитов и смектитов). Во всех указанных типах цеолитолитов в качестве примесей встречаются монтмориллонит (до 20%), вулканические стекла и обломки пород (до 20%), плагиоклазы

2-8%, кристобалит + халцедон + опал (до 10%), магнетит + ильменит + гидроокислы железа (до 5%), пироксены, амфиболы. Цеолитолиты характеризуются аномально высоким содержанием кремнезема (в том числе до 12% в свободной форме) и калия.

Ноемберянское месторождение цеолитолитов и бентонитов расположено в полосе внешних хребтов Малого Кавказа, в крайней северо-восточной части РА, примерно в 15км к С-СВ от города Ноемберян, в 7-8км севернее с.Бердаван. Площадь распространения цеолитолитов составляет около 10кв.м. НМ локализовано в осадочно-пирокластической формации верхнего сантона-нижнего кампана мощностью до 600м, представленной цеолитизированными и монтмориллонитизированными туфами пепловых потоков и игнимбритов, туфопесчаниками, известняками, мергелями, кремнистыми породами. В отличие от ШГМ, бентониты образуют здесь месторождение промышленного масштаба. Район НМ расположен в области сочленения Сомхето-Карабахской и Прикуринской зон. Цеолитолиты (и бентониты) слагают южное крыло Ноемберянской синклинали и восточное крыло Айрумской антиклинали. Морфологически залежи цеолитолитов и бентонитов представляют собой пластовые, реже линзовидные тела. Простирание пластов обычно СЗ, субмеридиональное, падение СВ, с азимутом 15-20° и углом падения 10-25°. По простиранию пласти цеолитолитов прослеживаются до 3, по падению до 2км. Мощность их в обнажениях обычно колеблется в пределах 5-15м, иногда достигает 50м. В отличие от ШГМ, НМ не разобщено на изолированные друг от друга участки: они выделены здесь условно и скорее имеют географическое значение. Наиболее перспективными являются участки Нор Кохб и Гогвели. По предварительным данным, суммарные (на всех участках) запасы цеолитолитов превышают 200 млн.тонн.

Цеолитолиты неоднородны по минеральному и химическому составу. Среди них выделяются клиноптилоловые (60-80% клиноптилолита), стильбитовые (60-80% стильбита), анальцимовые (50-60% анальцима) и цеолитолиты смешанного состава (с различным соотношением цеолитов и смектитов). Как примеси в них содержатся филлипсит и морденит. Во всех указанных типах встречаются, иногда в ощутимых количествах, монтмориллонит (10-20%), вулканические стекла и обломки пород (5-20%), плагиоклазы (5-10%), кристобалит + халцедон + опал (5-15%), кварц

(0-5%), магнетит + ильменит + гидроокислы жедеза (до 5%), пироксены, амфиболы. Цеолитолиты характеризуются повышенным содержанием кальция (стильбитовый тип), кремнезема и калия (клиноптилолитовый тип).

Цеолитолиты обоих месторождений образуются за счет пирокластического материала дацитового, риодацитового, риолитового, реже трахиандезитового состава. Исходные пепловые отложения связаны с эксплозивной деятельностью прибрежно-островных палеовулканов и группируются в два основных генетических типа — потоков “пеплов течения” и “пеплов выпадения”. Первый тип отвечает фациям, расположенным вблизи вулканических центров и связан с наиболее мощными эксплозиями, второй — с удаленными фациями “пеплового облака” и фиксирует сравнительно слабые вулканические выбросы. На ШГМ преобладает второй тип пепловых потоков и выдерживается антидромная смена состава извержений. На НМ оба типа неоднократно чередуются и роль отложений “пеплов выпадения” резко возрастает на верхних горизонтах разрезов при гомодромной последовательности изменения состава извержений. Общим для всех исходных туфов признаком является высокое содержание фрагментов неоднородного по составу газонасыщенного вулканического стекла. Цеолитовые и глинистые минералы развиваются по различным исходным субстратам и по стекловатым частицам различной размерности. Цеолиты образуются преимущественно по обломкам перлита и черепкам стекла алевритовой размерности, смектиты — за счет обломков пемзы и витрической пыли между обломками. Порфирокласты — наиболее инертная часть исходного вещества: они, практически не подвергаются изменению. Литокласты участвуют в процессе аутогенного минералообразования лишь частично (без андезитов и риолитов). Для всех типов цеолитолитов обоих месторождений характерно наличие в них парагенезиса: цеолиты (клиноптилолит, стильбит, морденит, анальцим) — кремнистые минералы (низкотемпературный кристобалит, халцедон, опал) — смектиты. Минералы в цеолитолитах представлены тремя генетическими типами — седиментационным, диагенетическим и ортомагматогенным; в двух пунктах Ширинского месторождения отмечены также цеолиты гидротермального происхождения. Цеолиты развиваются стадийно: вначале возникают их примитивные формы, затем — все более сложные. Различают-

ся три генерации: 1) практически изотропные гранулы; 2) радиально-лучистые и волокнистые агрегаты; 3) сравнительно крупные индивидуализированные призматические кристаллы и друзы.

По петрохимическим параметрам среди изученных цеолитолитов выделяются близкие к моноцеолитовым типы, обнаруживающие свойственные теоретическим составам тренды кристаллохимических зависимостей. Это клиноптилолитовые (кальциевые разновидности на ШГМ и К-На разновидности на НМ), морденитовые (ШГМ) и стильбитовые (НМ) типы. Наиболее существенной для всех типов является ведущая роль калия в сумме одновалентных катионов, которая определяется как петрохимической спецификой исходного витрокластического материала, так и привносом этого элемента в диагенетическую стадию. Другая общая закономерность — прямая зависимость суммарного содержания воды от суммы двухвалентных катионов, которая согласуется с кристаллохимической координацией молекул воды в структуре цеолитов вокруг двухвалентных катионов.

Из группы малых элементов в цеолитолитах обоих месторождений устанавливаются повышенные содержания Sr и Ba, связанные с региональными причинами — высокой концентрацией их в позднемеловых и палеогеновых морских бассейнах региона.

Цеолитолиты изученных месторождений относятся к генетическому типу II по классификации В.Э.Сендерова и А.И.Хитарова или генетическому типу III по классификации Ф.Мамптона: они образовались в морской обстановке в стадию диагенеза — раннего катагенеза. Об этом свидетельствуют: переслаивание собственно осадочных пород (известняков и других) с цеолитолитами и генетически связанными с ними бентонитовыми глинами, наличие в них и в ассоциирующихся с ними породах хорошо сохранившихся остатков микрофaуны, отсутствие пространственной связи цеолитолов с разломами, слабый транзит вещества в процессе перерождения пирокластического материала в цеолитолиты, отсутствие в поле развития цеолитолов минеральных и породных ассоциаций, характерных для гидротермально-метасоматических фаций, наличие в цеолитолитах низкотемпературных и малостойких минералов. Цеолитовые, глинистые и кремнистые минералы образуются из продуктов распада кислого стекла — алюмокремниевых

тетра- и октаэдрических блоков (изначально существовавших в стекле в виде матриц), полимеризация которых вначале приводит к формированию гелей, а затем к кристаллизации последних в минералы. Цеолиты и сопутствующие вторичные минералы (пренит, хлорит, гидрослюдя IM, монтмориллонит, иддингсит, опал, халцедон, кристобалит) образуются в два этапа, соотносимых с седиментогенезом — ранним диагенезом и поздним диагенезом — ранним катагенезом. Для первого этапа характерны: слабая индивидуализация новообразований, возникновение на разных субстратах многочисленных центров кристаллизации, преобладающая активность магния. Второй является этапом прогрессивной кристаллизации, укрупнения минеральных агрегатов в свободных полостях, формирования сложных псевдоморфоз в условиях сохранения активности кремнезема, щелочей и кальция в поровых растворах. Вторичные минералы фиксируются в различных, иногда близких, геохимических условиях: смектиты преимущественно в “открытой” системе, цеолиты — в сравнительно более “закрытой”, характеризующейся постепенной герметизацией среды минералообразования, пересыщенностью кремнеземом и щелочами, отсутствием дополнительного притока в нее H-ионов. Избыток кремнезема образует не только дисперсные минеральные формы в цеолитолитах, но и самостоятельные линзы и пласти, обычно подстилающие цеолитолиты и бентониты. Минералообразование начинается в стадию седиментации (деструкция стекла), развивается в течение диагенеза (синтез смектитов, затем цеолитов) и завершается в раннем катагенезе (окончательное формирование цеолитов, сопровождавшееся окремнением вышележащих отложений). Поля развития породообразующих клиноптиколита, морденита, стильбита, анальцима определялись химическим и гранулярным составом исходного вещества, концентрацией кремнезема, щелочей и щелочных земель в растворах, их активностью на разных этапах цеолитообразования, морфологией бассейнов седиментации. Сложное сочетание этих факторов не способствовало зональному (горизонтальному или вертикальному) распределению указанных минералов на площади месторождений, однако стимулировало формирование различных видов цеолитов в ассоциации со смектитами. Последующие постседиментационные процессы (в том числе связанные со складчатостью) не приводят к зональному перераспре-

делению цеолитов и смектитов по степени их устойчивости к различным термобарическим условиям.

На изученных месторождениях выделяются руды богатые (60-80% цеолитовой массы), средние (40-60%) и бедные (20-40%). Промышленное значение имеют первые два типа: бортовые содержания цеолитов в рудах оцениваются в 40%. Однако бедные руды после обогащения также могут быть использованы для определенных целей (корректировки почв и т.д.).

Технологические исследования позволяют сделать предварительное заключение о том, что цеолитолиты изученных месторождений можно использовать как кормовые добавки для домашних животных и птиц, в качестве кондиционеров почв, как антислеживатели удобрений, для повышения урожайности и качества урожая зерновых, плодовых и других культур, для очистки питьевых и сточных вод. После их модификации они могут быть использованы как активные сорбенты для очистки жидких и газовых систем, в химической промышленности, строительстве, металлургии.

В результате многолетнего комплексного изучения Ширакской группы и Ноемберянского месторождений (поисковые и разведочные работы, исследование вещественного состава и технологических свойств цеолитолитов), практически подготовлено их промышленное освоение, которое, по мнению авторов, должно быть ориентировано на развитие в республике малотоннажного производства — экономически более рационального и экологически сравнительно чистого.

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Ցեղական հանքագույն պատճենը հանդիսավոր է Հայաստանի պատմության մասում, Սևան-Շիրակի ստրուկտուրային ֆորմացիոն զոնայում, Շիրակի բլոկի սահմաններում: Ցեղական հանքագույն պատճենը կազմում է մոտ 240 քառ.կմ: Ակսած Փոքր Սարիար գյուղից արևելքում, Քերի գյուղից՝ հարավում, Վարդաբլուր և Գոգհովիտ գյուղերից՝ հյուսիսում այն 40կմ լայնքով շերտուղու տեսքով ձգվում է հյուսիս-արևմտյան ուղղությամբ ընդհուպ մինչև Թուրքիայի հետ պետական սահմանը: Այս տարածքում ցեղական հանքագույն մի շարք մեկուսացված տեղամասեր, որոնք հիմնականում միջյանցից սահմանազատվում են նորագույն լավաների հոսքերով: Ցեղական հանքագույն միջին տեղայնացված են 2000մ հզորություն ունեցող միջին եղենյան հրաբխանտվածքային ֆորմացիայի կտրվածքի միջին հատվածում՝ Շիրակի շերտախմբի սահմաններում: Դանք պարունակող հաստվածքի նստվածքաշերտերը, որոնք ներկայացված են հիմնականում թթու կազմի մոխրային տուֆերով և հրաբխա-տերիգենային ապարներով, կազմում են Շիրակի և մասամբ՝ Բազումի անտիկլինալների թևերը: Ցեղական հանքաշերտերը իրենցից ներկայացնում են մեղմաթեք շերտեր երկու և հազվադեպ՝ երեք կմ ձգվածությամբ: Դանքաշերտերի հզորությունը սովորաբար կազմում է 5-8 մետր, երբեմն՝ 20մ ավելի: Տարբեր տեղամասերում շերտերի անկումը տարբեր է, մեծ մասամբ այն հարավային և հարավ-արևելյան է, անկման անկյունը՝ 20-30°: Առավել հեռանկարային են Արեգանդեմ, Լեռնանցք, Թորոսգյուղ և Կամխուտ տեղամասերը: Ցեղական հանքագույն կանխագուշակված գումարային պաշարները բոլոր տեղամասերի համար կազմում են 900 մլն. տոննա: Լեռնանցք տեղամասի մանրակրկիտ հետախուզության տվյալներով C_2 կարգի պաշարները կազմում են 100 մլն. տոննա:

Ըստ միներալային և քիմիական կազմի Շիրակի հանքագույն պատճենը միատարր չեն: Առանձնացվում են կլինոպտիլոլիտային (կլինոպ-

տիլուիտ – 60-80%), մորդենիտային (մորդենիտ – 60-80%), անալցինային (անալցին – 50-60%) և խառը կազմի (ցեղալիտների և սմեկտիտների տարբեր հարաբերությամբ) ցեղալիտոլիտներ: Բոլոր նշված տիպերը պարունակում են ֆիլիհասիտի փոքր քանակություններ: Բացի այդ, խառնուրդների ձևով հանդիպում են մոնտմորիլոնիտ (մինչև 20%), հրաբխային ապակիներ և ապարների թեկորներ (մինչև 20%), պլագիոկլազներ (2-8%), կրիստոբալիտ+խալցետոն+օպալ (մինչև 10%), մագնետիտ+հիլմենիտ+երկարի ջրօքսիդներ (մինչև 5%), պիրոքսեններ, ամֆիբոլներ: Ցեղալիտոլիտները բնութագրվում են սիլիկահողի (մինչև 12% ազատ ձևով) և կալիումի բարձր պարունակությամբ:

Ցեղալիտոլիտների և բենտոնիտների նոյեմբերյանի հանքավայրը (ՆՀ) տեղադրված է Փոքր Կովկասի արտաքին լեռնաշղթաների գոտում, ՀՀ ծայր հյուսիս-արևելյան մասում, նոյեմբերյան քաղաքից մոտ 15կմ դեպի հյուսիս-արևելք և Բերդավան գյուղից 7-8կմ դեպի հյուսիս: Ցեղալիտոլիտների տարածման ճակերեսը կազմում է մոտ 10 քառ.կմ: ՆՀ տեղայնացված է 600մ հզորություն ունեցող վերին սանտոնի - ստորին կամպանի նստվածքա-պիրոկլաստիկ ֆորմացիայում, որը ներկայացված է ցեղալիտիզացված մոնտմորիլոնիտիզացված մոխրային հոսքների տուփերով և սիլիցաքարային ապարներով: Ի տարբերություն ՇԽՀ, ՆՀ բենտոնիտներն ունեն արդյունաբերական նշանակություն: ՆՀ շրջանը տեղադրված է Սոմխեթո-Ղարաբաղյան և Մերձքուռյան գոնաների հարակցման մարզում: Ցեղալիտոլիտները (և բենտոնիտները) կազմում են նոյեմբերյանի սինկլինալի և Այրումի անտիկլինալների արևելյան թևերը: Մորֆոլոգիապես ցեղալիտոլիտների և բենտոնիտների հանքաշերտերն իրենցից ներկայացնում են շերտային, հազվադեպ՝ ոսպնյակած մարմիններ: Շերտերի տարածումը սովորաբար հյուսիս-արևմտյան, մերձմիջօրեական է, անկումը՝ հյուսիս-արևելյան, 15° - 20° ազիմուտով և 10° - 25° անկման անկյունով: Ցեղալիտոլիտների շերտերն ըստ տարածման հետապնդվում են մինչև 3կմ, ըստ անկման՝ մինչև 2կմ: Մերկացումներում նրանց հզորությունը սովորաբար տատանվում է 5-15մ սահմաններում, երբեմն հասնում է 50մ: Ի տարբերություն ՇԽՀ, ՆՀ մասնատված չեն մինյանցից մեկուսացված տեղամասերի: Նրանք այստեղ անջատված են պայմանականորեն և ավելի շուտ ունեն աշխարհագրական նշանակություն: Առավել հեռանկարային են նոր կողը և Գոգվելի տեղամասերը: Ըստ նախնական տվյալների, ցեղալիտոլիտների գումարային պաշարները բոլոր տեղամասերի համար գերազանցում են 200 մլն. տոննա: Նոր կողը տեղամասի մանրակրկիտ

հետախուզության տվյալներով B+C կարգի պաշարները կազմում են 12102.6 հազ. տոննա:

Ըստ միներալային և քիմիական կազմի ՆՅ ցեղլիտոլիտները միատարր չեն: Առանձնացվում են կլինոպտիլոլիտային (կլինոպտիլոլիտ – 60-80%), ստիլրիտային (ստիլրիտ – 60-80%), անալցիմային (անալցիմ – 50-60%) և խառը կազմի (ցեղլիտների և սմեկտիտների տարբեր հարաբերությամբ) ցեղլիտոլիտներ: Նշված բոլոր տիպերը իրեւ խառնուրդ պարունակում են նաև ֆիլիպսիտ և մորդենիտ: Բացի այդ, զգալի քանակություններ են կազմում նոնտմորիլոնիտը (10-20%), հրաբխային ապակիները և ապարների բեկորները (5-20%), պլագիոկլազները (5-10%), կրիստորալիտը + խալցետոնը + օպալը (մինչև 5%), քվարցը (0-5%), մագնետիտը + իլմենիտը + երկարի ջրօքսիդները (մինչև 5%), պիրոքսենները, ամֆիբոլները: Ցեղլիտոլիտների ստիլրիտային տիպը բնութագրվում է կալցիումի, կլինոպտիլոլիտային տիպը՝ սիլիկահողի և կալիումի բարձր պարունակություններով:

Երկու հաճավայրերի ցեղլիտոլիտներն առաջանում են դաշիտային, ոփողացիտային, ոփոլիտային, հազվադեպ՝ տրախիանդեզիտային կազմի պիրոկլաստիկ նյութի հաշվին: Ելակետային մոխրային նստվածքագոյացումները կապված են մերձափնյա-կղզային պալեոիրաբուխների էրսալոզիվ գործումներության հետ և խմբավորվում են երկու գլխավոր գենետիկական տիպերում “հոսքային մոխրների տուֆեր” և “տեղումնային մոխրների տուֆեր”: Նրանցից առաջինը համապատասխանում է հրաբխային կենտրոններին մոտ տեղադրված ֆացիաներին և կապված է առավել հզոր հրաբխային ժայթքումների հետ, իսկ երկրորդը՝ “մոխրային ամպի” հեռավոր ֆացիաների հետ և արձանագրում է համեմատաբար թույլ հրաբխային արտանետումները: Շեշտ գերակշռում է մոխրային հոսքերի երկրորդ տիպը և պահպանվում են ժայթքումների կազմի անտիդրոմ հերթափոխությունները: ՆՅ մոխրային հոսքերի երկու տիպերը բազմիցս հերթափոխվում են և “տեղումնային մոխրների” նստվածքների դերը խիստ աճում է կտրվածքների վերին հորիզոններում, պահպանելով ժայթքումների կազմի փոփոխության հոմոդրոմ հետևողականությունը: Բոլոր ելակետային տուֆերի համար ընդհանուր հատկանիշ է ըստ կազմի ոչ միատարր, գազահագեցված հրաբխային ապակու բեկորների բարձր պարունակությունը: Ցեղլիտային և կավային միներալները զարգանում են տարբեր ելակետային սուբստրատների և տարբեր չափսերի ապակյա մասնիկների հիմքի վրա: Ցեղլիտները առաջանում են

առավելապես պեղյատների և ալերիտիկ չափի ապակու խեցաբեկորների հիմքի վրա, իսկ սճեկտիտները՝ պենզայի բեկորների և միջանկյալ վիտրիկ փոշու հաշվին: Պորֆիրոկաստները կազմում են ելակետային նյութի ամենահներտ մասը և գործնականում չեն ենթարկվում փոփոխության: Լիթոկաստները ճասնակիորեն են ենթարկվում առտիգեն միներալառաջացնանը (առանց անդեպիտների և ոդոլիտների): Միներալները ցեղլիտոլիտներում ներկայացված են երեք ծագումնաբանական տիպերով. սեղմենտացիոն, դիագենետիկ և օրոմագմատոգեն: Ցեղլիտները զարգանում են փուլերով. սկզբում առաջանում են նրանց տարրական ձևերը, ապա՝ ավելի բարդերը: Զանազանվում են երեք գեներացիաներ. 1. գործնականորեն իզոտրոպ հատիկներ, 2. շառավղա-ճառագայթային և թելածև ագրեգատներ, 3. համեմատաբար խոշոր, անհատականացված պրիզմատիկ բյուրեղներ:

Ըստ պետրոգիմիական շափանիշների, ուսումնասիրված ցեղլիտոլիտներում առանձնացվում են մոնոցեղլիտայիններին մոտ տիպեր, որոնք ի հայտ են բերում տեսական կազմերին բնորոշ բյուրեղաքիմիական կախվածությունների տրենդներ: Դա կլինոպտիլոլիտային (ՇԽ՝ կալցիումային, Ն՝ կալիում-նատրիումային տարատեսակներ), մորդենիտային (ՇԽ՝), ստիլբիտային (Ն՝) տիպերն են: Բոլոր տիպերի համար առավել էական է կալիումի առաջատար դերը միավակենտ կատիոնների գումարում, որը որոշվում է ինչպես ելակետային վիտրոկաստիկ նյութի պետրոգիմիական յուրահատկությամբ, այնպես էլ դիագենետիկ փուլում այդ տարրի ներկրմամբ: Մյուս ընդհանուր օրինաչափությունը՝ ջրի գումարային պարունակության ուղղակի կախվածությունն է երկվակենտ կատիոնների գումարից, որը հաճապատասխանում է ցեղլիտների կառուցվածքում երկվակենտ կատիոնների շուրջը ջրի մոլեկուլների բյուրեղաքիմիական կոռորդինացիային:

Երկու հանքավայրերի ցեղլիտոլիտներում էլ փոքր տարրերի խմբից դիտվում են Sr և Ba բարձր պարունակություններ, կապված տեղական պատճառների՝ ռեզինում ուշ կավճի և պալեոգենի ծովային ավազաններում նրանց բարձր պարունակությունների հետ:

Ուսումնասիրված հանքավայրերի ցեղլիտոլիտները, ըստ Վ.Է.Սենդերովի և Ն.Ի.Խիտարովի, պատկանում են երկրորդ, կամ, ըստ Ֆ.Մամպտոնի դասակարգման, երրորդ տիպին: Նրանք ծևավորվել են ծովային միջավայրում, դիագենեզի-վաղ կատագենեզի փուլում: Այդ մասին վկայում են զուտ նստվածքային ապարների (կրաքարեր և այլն)

շերտերի հերթափոխությունը ցեղլիտոլիտների և գենետիկորեն նրանց հետ կապված բենտոնիտային կավերի հետ, նրանցում և նրանց հետ զուգորդվող ապարներում միկրոֆաունայի լավ պահպանված մնացորդների առկայությունը, բեկվածքների հետ ցեղլիտոլիտների տարածական կապի բացակայությունը, պիրոկլաստիկայի ցեղլիտոլիտների վերածման պրոցեսում նյութի թույլ տրամգիտը, ցեղլիտոլիտների տարածման դաշտում հիդրօքտերնալ – մետասունատիկ ֆացիաների համար բնորոշ հանքային և ապարային զուգորդությունների բացակայությունը, ցեղլիտոլիտներում ցածր ջերմաստիճանային և անկայուն միներալների առկայությունը: Ցեղլիտային, կավային և սիլիկային միներալներն առաջանում են թրու ապակու այլունոսիլիկատային տետրա - և օկտաէդրային բլոկների (ի սկզբանե մատրիցաների տեսքով ապակում գոյություն ունեցող) տրոհման արդյունքում, որոնց պոլիմերիզացիան սկզբում թերում է ժելերի առաջացմանը, ապա՝ վերջինների բյուրեղացմանը և անցնանը միներալների: Ցեղլիտները և ուղեկցող երկրորդական միներալները առաջանում են սեղիմենտոգենեզին համապատասխան երկու՝ վաղ դիագենեզի և ուշ դիագենեզի – վաղ կատագենեզի փուլերում: Առաջին փուլի համար բնորոշ են նորագոյացումների թույլ անհատականացումը, բյուրեղացման բազմաթիվ կենտրոնների առաջացումը տարբեր սուլբստրատների վրա մագնեզիումի գերակշռող ակտիվությունը: Երկրորդը հանդիսանում է պրոգրեսիվ բյուրեղացման, ազատ խոռոչներում միներալային ագրեգատների խոշորացման և բարդ պսկոլոնիֆոզների ծևավորման փուլ՝ ծակոտկենային լուծույթներում սիլիկահողի, ալկալիների, կալցիումի ակտիվության պահպաննան պայմաններում: Երկրորդական միներալները դիտվում են տարբեր, երբեմն՝ մոտ երկրաքիմիական պայմաններում. սմեկտիտները՝ առավելապես “բաց”, իսկ ցեղլիտները՝ համեմատաբար ավելի “փակ” համակարգերում, որոնք բնորոշվում են միներալառաջացման միջավայրի աստիճանական հերմետիզացիայով, սիլիկահողի և ալկալիների գերիագեցվածությամբ, հ-իոնների լրացուցիչ ներհոսքի բացակայությամբ: Սիլիկահողի ավելցուկը կազմում է ոչ միայն դիսպերս միներալային ձևեր ցեղլիտոլիտներում, այլ նաև ինքնուրույն ուսպնյակներ և շերտեր: Միներալառաջացմանը սկսվում է սեղիմենտացիայի փուլում (ապակու դեստրուկցիա), զարգանում է դիագենեզի ընթացքում (ամեկտիտների, ապա՝ ցեղլիտների սինթեզ) և ավարտվում է վաղ կատագենեզում (ցեղլիտների վերջնական ծևավորում, որն ուղեկցվում է ավելի վեր տեղադրված գոյացումների

կայծքարացմանք): Ապար կազմող կլինոպտիլոլիտի, մորդենիտի, ստիլբիտի, անալցինի տարածման դաշտերը որոշվել են Ելակետային նյութի քիմիական և գրանուլյար կազմերով, լուծույթներում սիլիկահողի, ալկալիների և ալկալային հողերի պարունակությամբ, ցեղիտառաջացման տարբեր փուլերում նրանց ակտիվությամբ, սեղմենտացիայի ավազանի մորֆոլոգիայով: Այս գործոնների բարդ համակցությունը չի նպաստել հանքավայրերի տարածքում նշված միներալների գոնալ (հորիզոնական կամ ուղղահայաց) բաշխմանը, սակայն խթանել է սմեկտիտների հետ գուգորդության մեջ գտնվող ցեղիտների տարբեր տեսակների առաջացումը: Դետագա հետսեղմենտացիոն պրոցեսները (այդ թվում և ծալքավորվածության հետ կապված) չեն բերում ցեղիտների և սմեկտիտների գոնալ բաշխմանը՝ ըստ իրենց կայունության աստիճանի տարբեր թերմոբարիկ պայմանների նկատմամբ:

Ուսումնասիրված հանքավայրերում առանձնացվում են հարուստ (60-80% ցեղիտային զանգված), միջին (40-60%) և աղքատ (20-40%) հանքանյութեր: Արդյունաբերական նշանակություն ունեն առաջին երկու տիպերը, որոնց հանքանյութերում ցեղիտների եզրային պարունակությունները գնահատվում են 40%: Սակայն աղքատ հանքանյութերը հարստացումից հետո նույնպես կարող են օգտագործվել որոշակի նպատակների համար:

Տեխնոլոգիական ուսումնասիրությունները թույլ են տալիս անել նախնական եզրակացություն այն մասին, որ ԾԽՀ և ՆՇ ցեղիտոլիտները կարելի է օգտահործել որպես ընտանի կենդանիների և թռչունների կերի լրացում, որպես հողերի բարելավման հումք, որպես պարարտանյութի հակաստանյութ, ինչպես նաև հատիկազգիների, պտղատու և այլ կուլտուրաների բերքատվության և բերքի որակի բարձրացման, հոսող և խմելու ջրերի մաքրման համար: Մոդիֆիկացիայից հետո նրանք կարող են օգտագործվել նաև որպես հեղուկ և գազային համակարգերի ակտիվ սորբենտներ քիմիական արդյունաբերության, շինարարության մեջ և մետալուրգիայում:

ԾԽՀ և ՆՇ բազմամյա համալիր ուսումնասիրությունների արդյունքում գործնականորեն պատրաստ է նրանց արդյունաբերական յուրացումը, ինչը, հեղինակների կարծիքով, պետք է նպատականդված լինի հանրապետությունում տնտեսական տեսակետից առավել արդյունավետ և էկոլոգիապես համենատարար մաքուր փոքրատոննաժ արդյունաբերության զարգացմանը:

CONCLUSIONS

The Shirak deposit of zeolitolites is situated at the extreme north-western area of the Republic of Armenia, in the Sevan-Shirak structural-formation zone, within the Shirak block. The zeolitolites spreading area is approximately 240 sq.km. It is extended as a 40-km wide belt, scattering from Pokr Sariar village in the east, Keti village in the south, and Vardakhbyur and Goghovit villages in the north, and to the state border to Turkey. In this area zeolitolites form several sites isolated from each other mainly by young lava outcrops. Zeolitolites are localised in the Middle Eocene volcanogenous-sedimentary formation with the thickness up to 2,000m in the middle part of its section, in the so called Shirak suite. Ore-containing formations, which are represented mainly by ash tuffs of acidic composition and volcanogenous-terrigenic rocks, constitute the wings of the Shirak and Bazoum (partly) anticlines. Zeolitolite deposits are sloping inclined beds with 2km, rarely 3km-runs. Deposit thickness is usually 5 to 8m, and in some places more than 20m. At various sites bed incidences are different, but basically to the south and south-east, with the incidence angles of 20 to 30°. The most promising sites are Aregnadem, Lernantsk, Torosgyugh and Kamkhoud. The indicated total reserves (according to all sites) are estimated to be 900 mln tons; according to the detailed prospecting of the Lernantsk site, C₂ category reserves are about 100 mln tons.

Zeolitolites vary in mineral and chemical composition. Among them there are clinoptilolitic (60 to 80% of clinoptilolites), mordenitic (60 to 80% of mordenites), analcitic (50 to 60% of analciles) and of mixed composition (with various ratios of zeolites and smectites). As impurities to all the mentioned zeolitolite types there are found montmorillonites (up to 20%), volcanic glass and rock debris (up to 20%), plagioclases (2 to 8%), cristobalite + chalcedony + opal (up to 10%), magnetite + ilmenite + iron hydroxides (up to 5%), pyroxenes and amphiboles. Zeolitolites are characterised by an abnormally high content of silica (including up to 12% of free one) and potassium.

The Noemberian deposit of zeolitolites and bentonites is situated within

the belt of outer ranges of the Minor Caucasus, in the extreme north-eastern area of the Republic of Armenia, approximately in 15km to the north-north-east of the town of Noemberian, and in 7 to 8km to the north of Berdavan village. Here the zeolitolite spreading area is about 10 sq.km. The Noemberian deposit is localised in the Upper Santonian – Lower Campanian sedimentary-pyroclastic formation with the thickness up to 600 m, represented zeolitized and montmorilonitzed ash-flow tuffs and ignimbrites, tuff-sandstones, limestones, marlstones, and siliceous rocks. On the contrary to the Shirak deposit, here bentonites form a commercial deposit. The Noemberian deposit's region is located in the area of the Somkhet-Karabakh and Near-Kura zones conjunction. Zeolitolite (and bentonites) constitutes the southern wing of the Noemberian syncline and the eastern wing of the Airoum anticline. Morphologically the zeolitolite and bentonite deposits represent bed-like, and rarely lens-like bodies. The beds are spreading usually to the south-west in the submeridional direction; incidence is south-eastern with the azimuth of 15 to 20° and incidence angle of 10 to 25°. Zeolitolite beds are traced up to 3km in spreading and up to 2km in incidence. Their thickness in outcrops is usually varying from 5 to 15m, and in some places reaches 50m. On the contrary to the Shirak deposit, the Noemberian deposit is not divided into site isolated from each other: these sites are outlined here conditionally, rather geographically. The most promising sites are Nor Koghb and Gogvely. According to the preliminary data, the total reserves (in all sites) of zeolitolites exceed 200 mln tons. The data of the detailed prospecting of the Nor Koghb site shows that the reserves of B+C categories are 12102.6 thousand tons.

Zeolitolites are inhomogenous in their mineral and chemical compositions. Among them there are found clinoptilolitic (60 to 80% of clinoptilolite), stilbitic (60 to 80% of stilbite), analcitic (50 to 60% of analcite) ones and zeolitolites of mixed composition (with various ratios of zeolites and smectites). They contain phillipsite and mordenite as impurities. In all the mentioned types of zeolitolites there are found, sometimes in substantial quantities, montmorillonite (10 to 20%), volcanic glass and rock debris (5 to 20%), plagioclases (5 to 10%), cristobalite + chalcedony + opal (5 to 15%), quartz (0 to 5%), magnetite + ilmenite + iron hydroxides (up to 5%), pyroxenes, and amphiboles. Zeolitolites are characterised by increased content of calcium (stilbitic type), silica and potassium (clinoptilolitic type).

Zeolitolites in the two deposits are formed from pyroclastic materials of dacitic, rhyodacitic and rarely trachyandesitic composition. The initial ash sediments are related to explosive activity of coastal – island Palaeovolcanos and are classified into two basic genetic types – "ash-current" flows and "ash-fall" flows. The first type corresponds to the facies located near volcanic centres and is associated with the most powerful explosions, the second one – to distant facies of "ash cloud" and fixes relatively weak volcanic outbursts. In the Shirak deposit the second type of ash flows dominates and an antidrome change of eruption compositions is observed. In the Noemberian deposit the two types are alternating and the role of ash fall sediments increases drastically in the upper horizons of the sections in the presence of homodrome succession of eruption composition changes. A common attribute for all the initial tuffs is high concentration of gas-saturated volcanic glass fragments, which are inhomogeneous in compositions. Zeolitic and clay minerals are developed along different initial substrates and glassy particles of different sizes. Zeolites are developed predominantly along perlite fragments and glass particles of aleuritic sizes; smectites – at the expense of pumice debris and vitreous dust between fragments. Porphyroclasts are the most inert part of initial material: practically, they did not undergo changes. Lithoclasts participate in the process of authigenous mineral formation only partly (without andesites and rhyolites). Paragenesis is characteristic to all types of zeolitolites in both deposits: zeolites (clinoptilolite, stilbite, mordenite, analcrite) – siliceous minerals (low-temperature cristobalite, chalcedony, opal) – smectites. Minerals in zeolitolites are represented by three generic types – sedimentary, dia-genetic and orthomagmatogenic; in two sites of the Shirak deposit zeolites of hydrothermal origin are found. Zeolites are developing stage-by-stage: their primitive forms are occurred at first, then more complicated ones. Three generations are distinguished: 1) practically isotropic granules; 2) radial-spear and fibre aggregates; and 3) relatively large individualised prismatic crystals and druses.

According to petrochemical parameters, among the studied zeolitolites there are distinguished the types which are close to monozeolitic ones that reveal the crystallochemical dependence trends intrinsic to theoretical compositions. They are clinoptilolitic (calcium modifications in the Shirak deposit, and K-Na modifications in the Noemberian deposit), mordenitic (Shirak deposit), and stilbitic (Noemberian deposit) types. The most substantial for all the types is a leading role of potassium in

the sum of one-valent cations, which is caused both by petrochemical specificity of the initial vitroclastic material and by introducing of this element into the diagenetic stage. The other common regularity is a direct dependence of total water content on the sum two-valent cations, which agrees to crystallochemical co-ordination of water molecule around two-valent cations in the zeolite structures.

Of the low-content elements' group, in the zeolitolites of both deposits there are found increased quantities of Sr and Ba, which are related to the regional phenomena — their high concentrations in the Late Cretaceous and Palaeogene marine basins in the region.

Zeolitolites of the deposits under study are related to the genetic type II according to the classification of B.E.Senderov and A.L.Khitarov, or to the genetic type III according to the classification of F.Mumpton: they were formed within marine setting during the diagenesis — early catagenesis stage. It is evidenced by alternation of sedimentary rocks proper (limestones and others) with zeolitolites and bentonitic clays which are genetically associated with them; well preserved microfauna remains in them and associated rocks, absence of spatial relation of zeolitolites to faults; weak transit of substance in the process of conversion of pyroclastic material into zeolitolites, absence of mineral and rock associations that are characteristic to hydrothermal — metasomatic facies, within the fields of zeolitolite development; and existence of low-temperature and unstable minerals. Zeolitolites, clay and siliceous minerals are formed from the products of acidic glass decomposition — aluminium-siliceous tetrahedral and octahedral blocks (existing in glass as matrices from the beginning), which being polymerised form gels at first, then gels are crystallised into minerals. Zeolitolites and accompanying secondary minerals (prenite, chlorite, hydromica 1M, montmorillonite, iddingsite, opal, chalcedony, cristobalite) are formed in two stages, which can be attributes to sedimentogenesis — early diagenesis and late diagenesis-early catagenesis. The first stage is characterised by weak individualisation of new formations, occurrence of multiple crystallisation centres in various substrates, and dominant activity of magnesium. The second stage is a stage of progressive crystallisation, desizing of mineral aggregates in empty cavities, formation of complicated pseudomorphs, when activity of silica, alkalines and calcium in pore solutions is being preserved. Secondary minerals are fixed in various, sometimes similar, geochemical conditions: smectites predominately in an "open" system, and zeolites — in a relatively

more "closed" system, which is characterised by granular hermetization of mineral-forming surroundings, supersaturation by silica and alkalines, and absence of additional H-ion inflow into it. Silica abundance generates not only disperse mineral-forming in zeolitolites, but also independent lenses and beds, that usually underlay zeolitolites and bentonites. Mineral formation was started at sedimentation stage (destruction of glass), then it was developed during diagenesis (synthesis of smectites, then zeolites) and is completed at early catagenesis (final formation of zeolites, which is accompanied by silicification of overlaying deposits). Development fields of rock-forming clinoptilolite, mordenite, stilbite, and analcite were determined chemically and by means of silica, alkalines and alkali earth in solutions, their activity at various stages of zeolite formation, and by sedimentary basins' morphology. A complex combination of these factors does not support zonal (horizontal or vertical) distribution of the mentioned minerals in the deposit area, but stimulates formation of various-type zeolites in association with smectites. The following postsedimentation processes (including those related to folding) do not result in a zonal redistribution of zeolites and smectites according to the degree of their stability with respect to different thermobaric conditions.

In the deposits studied there are distinguished rich ores (60 to 80% of zeolite mass), medium concentration ores (40 to 60%) and poor ones (20 to 40%). The first two types are commercial ones: zeolite marginal concentrations in ores are estimated to be 40%. But poor ores could be also used for particular purposes (soil improvement, etc.) after being beneficiated.

The technological investigations allowed to make a preliminary conclusion that the zeolitolites of the studied deposits can be used as fodder additives for cattle and poultry, as soil conditioners, as fertiliser antisettlers, as agents to increase harvest yield and quality of cereals, fruits and other cultures, and to purify drinking and waste waters. After modification they can be used as active sorbents for purification of liquid and gas systems, in chemical industry and metallurgy.

In the result of long-term comprehensive investigations of the Shirak and Noemberian deposits (exploration and prospecting, study of substance composition and technological properties of zeolitolites) practically prepare their commercial development, which in tile authors' opinion, should be directed to the development of small-scale production in the republic, which is more rational and relatively clean ecologically.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авакян Г.С. Об условиях образования цеолитовых пород Немберянского месторождения // Изв.АН АрмССР. Науки о Земле. 1974. №4. С.62-67.
2. Акопян В.Т. Биостратиграфия верхнемеловых отложений Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1968. 275 с.
3. Ализаде Х.А., Хеиров М.Б. Генетическая и пространственная связь цеолитолитов и бентонитов (на примере СВ склона Малого Кавказа // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.73-74.
4. Альтшулер Г.Н., Козлова Е.А. Селективность сорбции катионов переходных металлов цеолитсодержащим туфом Кемеровской области // Мат.Всесоюзн.совещ.: Кемерово. 1990. Новосибирск, 1990. С.9-10.
5. Амарджагал П., Корим М. Мезозойская цеолитоносная провинция Монголии // В кн.: "Проспект, методика". Прага. 1989. С.71-76.
6. Асланян А.Т. Региональная геология Армении. Ереван: Изд-во Айпетрат, 1956. 430 с.
7. Атабекян А.А. К стратиграфии альбских отложений бассейна реки Агстев // Изв.АН АрмССР. Серия геол.-геогр.наук, 1952. №4. С.43-50.
8. Ахлестина Е.Ф., Курлаев В.И. О цеолитоносности эоценовых пепловых отложений Саратовского и Волгоградского Поволжья // Труды Всесоюзн.конф. по цеолитам; Тбилиси, 1981. Тбилиси, 1985. С.41-44.
9. Ахундов Ф.А. К вопросу генезиса цеолитов вулканогенно-осадочного типа Казахского прогиба М.Кавказа // Тр.Азерб.отд. ВМО, вып.2. Баку, 1981. С.89-92.
10. Байраков В.В., Кириклица С.И., Банин А.Н. Возможности использования цеолитовых туфов Закарпатья при изготовлении цемента // В кн.; "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1976. С.102-103.

11. Байраков В.В. Особенности минерального состава клиноптилолитовых пород Закарпатья // Мат. 4 Болгарского совещания по цеолитам; Бургас, 1985. София, 1986. С.25-32.
12. Банах О.С., Вок А.В., Масликович Н.В., Роговин В.И., Фартунюк Н.В. Цеолиты Закарпатья и экология // Мат. Всесоюзн. совещания по цеолитам, Кемерово, 1990. Новосибирск, 1990. С.47-48.
13. Батиашвили Т.В. Термографические исследования цеолитов вулканогенных толщ Грузии. Тбилиси: Изд-во Мецниереба, 1972. 79 с.
14. Батиашвили Т.В., Микадзе Г.А., Гогишвили В.Г. Стратиформные месторождения цеолитов Месхети (Груз.ССР) // Изв.АН СССР. Сер.геол., 1985. №4. С.112-120.
15. Бенашвили Е.М. Природные цеолиты в некоторых процессах разделения нефтяных фракций и в реакциях нефтехимического синтеза // Мат. Всесоюзн.совещания; Тбилиси, 1981. Тбилиси, 1985. С.261-265.
16. Богатов В.И., Ван А.В. Перспективы поисков цеолитов в Сибири // Разведка и охрана недр, 1988. №5. С.3-6.
17. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Изд-во Мир, 1976. 776 с.
18. Буров А.И., Власов В.В., Митропольская Л.Г., Михайлов А.С. Аблямитов П.О. О цеолитовых породах Чугуевского месторождения (Южное Приморье) // Тихоокеан.геология, 1987. №2. С.111-116.
19. Верзилин Н.Н., Клочков Л.В. Парагенетические связи и условия образования глинистых минералов и цеолитов неокомских туфогенных отложений Монголии // Мат. Всесоюзн.совещания по глинам. Новосибирск, 1988. 127 с.
20. Винклер Р. Генезис метаморфических пород. М.: Изд-во Мир, 1969. 247 с.
21. Власенко И.В., Руденко Г.С., Байраков В.В., Кирилица С.И. Влияние клиноптилолитового туфа на урожай и качество картофеля // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.114-115.

22. Волчанская И.К., Джрабашян Р.Т., Меликsetян Б.М., Саркисян О.А. Фаворская М.А. Блоковое строение СЗ Армении и особенности размещения магматических и рудных проявлений // Советская геология, 1971. №8, С.15-27.
23. Габриелян А.А. Палеоген и неоген Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1964. 299 с.
24. Гвахария Г.В. Цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во АН Груз. ССР. 1952. 250 с.
25. Гогишвили В.Т. Эпигенетичность стратиформных месторождений высококремнистых цеолитов (на примере Закавказья // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.14-15.
26. Горбунов А.В., Дребушак В.А., Серёткин Ю.В. Термическое разрушение цеолитов // Геология и геофизика, 1990. №1. С.132-137.
27. Горяинов С.В., Балицкий И.А. Взаимодиффузия катионов и возникновение зональности при катионном обмене в цеолитах // ДАН РФ, 1992. Т.327. №2. С.248-253.
28. Григорьев Д.Н., Жабин А.Г. Онтогения минералов. Индивиды. М.: Изд-во Наука, 1975. 340 с.
29. Дегенс Э. Геохимия осадочных образований. М.: Изд-во Мир, 1967. 299 с.
30. Джрабашян Р.Т., Елисеева О.П. Мнацаканян А.Х., Остроумова А.С. Фаворская М.А. Связь мелового и палеогенового вулканизма Армении с типами развития геосинклинальных прогибов, М.: Изд-во Наука, 1968. С.71-111.
31. Джрабашян Р.Т. Палеогеновые вулканические пояса зоны замыкания океана Тетис (Малый Кавказ). Автореферат докт.диссертации. Тбилиси; Изд-во АН Груз.ССР, 1990. 59 с.
32. Дир У. Хауи Р., Зусман Д. Породообразующие минералы. М.: Изд-во Мир, 1966. Т.4. С .372-451.
33. Жабин А.Г. Онтогения минералов. Агрегаты. М.: Изд-во Наука, 1979. 275 с.
34. Жамойдина Л.Г.. Семушин В.Н., Гордиенко И.В. Генетические типы цеолитовых месторождений Забайкалья и Монголии // Геология и геофизика, 1992. №2. С.113-126.

35. Жузе Л.П. Кремнистые осадки в современных и древних озерах // В кн.: "Геохимия кремния". М.: Изд-во Наука, 1966. С.301-318.
36. Запорожцева А.С., Вишневская Т.Н., Глушкин П.И. Цеолиты меловых отложений Севера Якутии // Литология и полезн.ископаемые, 1963. №2. С.161-177.
37. Каводо А., Гонсалес Х. Исследование и практическое применение кубинских природных цеолитов // Инф.бюлл.по хим. промышл. 1990. №6. С.8-14.
38. Коймаков А.К., Кириченко И.В., Кобзарь К.П., Ванярх В.З. Главная железорудная полоса Тургая – новая перспективная цеолитоносная зона // В кн.: "Вопросы экзогенной минерализации Казахстана". Алма-Ата, 1986. С.42-52.
39. Колдаев А.А. Цеолитсодержащие породы Узбекистана и проблемы их использования // ФАН, Ташкент, 1989. С.119.
40. Колодезников К.Е. Девон и нижний карбон – новый этаж промышленной цеолитоносности // Тр.4 Болгарского совещ. по цеолитам; Бургас, 1985. София, 1986. С.20-24.
41. Корниевский В.Г., Корниевский Е.В. Сакмарская зона – вероятная цеолитоносная провинция Урала // Мат.2 Уральского металлоген.совещания. Свердловск, 1991. С.185-186.
42. Коссовская А.Г., Шутов В.Д. Фации регионального эпигенеза и метагенеза // Изв.АН СССР. Серия геол., 1963. №7. С.3-16.
43. Коссовская А.Г. Генетические типы цеолитов в стратифицированных формациях // Литология и полезн.ископаемые, 1975, №2. С. 23-44.
44. Краускопф К. Геохимия кремнезема в осадочных отложениях // В кн.: "Геохимия литогенеза". М.: Изд-во ИЛ. 1963. С.210-233
45. Лисицына Н.А., Бутузова Г.Ю. К вопросу о составе и генезисе океанических цеолитов // В кн.: Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.80.
46. Логвиненко Ю.В. Орлова Л.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. М.: Изд-во Недра, 1987. С.235.

47. Люмкис Р.Д., Дербарамдикер М.Л. Тельбиз Г.М., Куциди Д.А. Перспективы использования цеолитов в производстве натуральных кож // Мат. Всесоюзн. совещания по цеолитам; Гори, 1986. Тбилиси, 1989. С.273-274.
48. Магер А.В. Структурное положение, вещественный состав и генезис перлит-цеолитовых месторождений Забайкалья // Тр. Всесоюзн. конф., М.: 1987. С.11-12.
49. Маракушев А.А., Яковлева Е.Б. О происхождении перлитов // Вестник МГУ. Серия 4, 1980. №1. С.3-17.
50. Матухин Р.Г., Бааг О.В., Соколов П.И., Никитина Е.И., Константинова С.А. Цеолито- и монтмориллонитоносность нижнего карбона Сибирской платформы // В кн.: "Полезные ископаемые Сибири в связи с гипергенными процессами". Новосибирск, 1989. С. 32-37.
51. Михайлов А.С. Цеолитовые породы Закавказья // Советская геология, 1975. №9. С.70-78.
52. Михайлов А.С. Морденитовые породы южного борта Куриńskiej депрессии // Литология и полезн. ископаемые, 1975. №5. С.145-150.
53. Михайлов А.С. Филлипсит в вулканогенно-осадочных отложениях Ахалцихского района (Закавказье) // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.54.
54. Мнацаканян А.Х., Петров И.Х. Петрографо-минералогическая характеристика и особенности цеолитизации и монтмориллонитизации кислых туфов Ноемберянского месторождения Армянской ССР // Изв. АН АрмССР, Науки о Земле. 1983. №2. С.19-37.
55. Молик В.А., Хлыбов В.В., Плотников М.А. Анальцимсодержащие отложения верхней перми севера Русской плиты и возможные пути их практического использования // Труды 3 Республиканского семинара. Сыктывкар, 1989. С.46-50.
56. Набоко С.И. Закономерности цеолитообразования в областях разгрузки гидротермальных систем мира // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С. 8-9.

57. Набоко С.И., Главатских С.Ф. Высококремнистые цеолиты долины Гейзеров на Камчатке // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1976. С.52-53.
58. Наседкин В.В., Наседкина З.Х. Генетические и морфологические типы клиноптилолит-морденитовых пород вулканических областей // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.52-53.
59. Ництров С.А., Соловьева Т.Н., Горшкова И.Е. Цеолиты Нижнего Приамурья, Камчатки и Приморья // Мат. Всесоюзн. семинара по цеолитам; Новосибирск, 1981. Новосибирск 1985. С.191-194.
60. Овчаренко Г.И., Свиридов В.Л. Применение цеолитовых туфов Сибири при получении строительных материалов // Мат. Всесоюзн.совещ. по цеолитам; Гори, 1986. Тбилиси, 1989. С.239-243.
61. Окамото Г. Свойства кремнезема в воде // В кн.: "Геохимия литогенеза". М.: Изд-во ИЛ, 1963. С.196-210.
62. Паффенгольц К.Н. Геологический очерк Армении и прилегающих частей Малого Кавказа. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1946. С.341.
63. Петров В.П. Вулканическое стекло и цеолитообразование // В кн.: "Водные вулканические стекла и поствулканические минералы". М.: Изд-во Науна, 1967. С.7-25.
64. Петрова В.Н. Тумэнбаяр Б., Амаржагал П. Генетические типы и условия образования цеолитолитов Монголии // Литология и полезн.ископаемые, 1992. №2. С.28-41.
65. Петросов И.Х. Сравнительная характеристика условий образования гидротермальных и диагенетических бентонитовых глин на примере Саригюхского и Ноемберянского месторождений Армянской ССР // В кн.: "Исслед. и использ.глин и глинистых минералов". Алма-Ата: Изд-во Наука, 1970. С.110-117.
66. Петросов И.Х., Цамерян П.П. Вещественный состав и условия образования бентонитовых глин Саригюхского и Ноемберянского месторождений Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1971. С.136.

67. Петросов И.Х. Глинистые породы Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1983. С.325.
68. Петросов И.Х., Мнацаканян А.Х. Парагенезис монтмориллонит-стильбит-клиноптиолит и его генетический смысл. // Изв. АН АрмССР. Науки о Земле, 1983. №6. С.23-31.
69. Плянкин А.П., Буров А.И., Гурдин Ю.Г., Никоноров С.П. Природные цеолиты зоны БАМ и пути их рационального использования // В кн.: "Геология и оценка месторождений неруд.полезн.ископ.зоны БАМ". М.: Изд-во Наука, 1990. С.61-68.
70. Прокофьев О.Н., Антонова В.А. Павлов И.Ю. Оценка параметров, характеризующих извлечение цезия¹³⁷ цеолитом. // В кн.: "Физико-хим. и мед.-биол. свойства природных цеолитов". Новосибирск, 1990. С.58-67.
71. Ренгартен В.П. Стратиграфия меловых отложений Малого Кавказа. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 540.
72. Росс К., Смит Р. Туфы пеплового потока, их происхождение, геологические отношения и идентификация // В кн.: "Проблемы палеовулканизма". М.: Изд-во ИЛ, 1963. С.370-477.
73. Сай В.И., Ящук А.В., Щищенко А.Г., Федюшин Б.Е. Исследование физико-технических и технологических свойств цеолитовой породы Сакирницкого месторождения // Стройт.матер., изделия и сан.техника", 1990. №13. С.32-35.
74. Саркисян О.А. Палеоген Севано-Ширакского синклинория. Ереван: Изд-во Митк, 1965. С.178.
75. Сатиан И.А. Очерт литологии меловых отложений Северной Армении и палеогеографических условий их накопления // Изв.АН АрмССР. Серия геол.-географ.наук, 1959. Т. XII. №3. С.3-19.
76. Сейдов А.Г., Пашалы Е.В., Абдуллаев Р.Н. Цеолиты осадочных и вулканогенно-осадочных формаций позднегеосинклинального и орогенного этапов развития Азербайджана // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С.13.
77. Семенов Е.Ф. Особенности размещения и генетические типы цеолитов Приморья // Мат.Всесоюзн.семинара по цеолитам; Новосибирск, 1984. Новосибирск. 1985. С.189-191.

78. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М.: Изд-во Наука, 1970. С.282.
79. Смола В.И., Ануров С.А., Лукин В.Д. Применение высококремнистых природных цеолитов для улавливания двуокиси серы из промышленных газов // Мат.Всесоюзн.совещания по цеолитам, Тбилиси, 1981. Тбилиси, 1985. С.307-310.
80. Смола В.И. О химическом составе природных цеолитов // Мат.Всесоюзн.совещания по цеолитам; Гори, 1986. Тбилиси, 1989. С.75-78.
81. Снычков А.Д., Бруй В.Н., Козяйова Н.Б., Ладыгина Г.В., Уткина Е.Н. Минералого-петрографическая характеристика цеолитов Середочного месторождения // В кн.: "Минералогия месторождений Дальнего Востока". Владивосток, 1988. С.67-92.
82. Супрычев В.И., Новиков В.Д. Выборнов В.В. Цеолитовая минерализация в пермских вулканогенно-осадочных отложениях Юго-Западного Дарваза // ДАН Тадж.ССР, 1968. №12. С.809-812.
83. Схиртладзе Н.И. Геология и условия образования осадочных цеолитов Грузии // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С. 11.
84. Схиртладзе Н.И. Месторождения и проявления цеолитсодержащих осадочных и вулканогенно-осадочных пород Грузии // Мат.Всесоюзн.конф. по цеолитам; Гори, 1986. Тбилиси, 1989. С.11-14.
85. Сысолрова Г.Г. Высокоглиноземистые цеолиты Тунгусской синеклизы // В кн.: "Геология алюминиевого сырья Сибири". Новосибирск, 1985. С.103-107.
86. Тихомиров В.В. Малый Кавказ в верхнемеловое время // Труды ГИН АН СССР, 1950. Серия геол. Вып.125. №44. С.223.
87. Туманян Г.А. Позднемезозойская структура междуречья Дебед и Агстев (Северная Армения). Автореферат канд.дисс. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1975. С.32.

88. Туманян Г.А., Акопян К.Г. Мезозойский интрузивный магматизм в связи с развитием тектонической структуры между речья Дебед-Агстев // Тр. Арм. геол. об-ва, 1977. вып. 1. С. 62-82.
89. Федюнкин Д.В. Интенсивная технология выращивания овощных культур с применением клиноптилолита // Мат. Всесоюзн. совещания по цеолитам; Гори, 1986. Тбилиси, 1969. С. 275-277.
90. Ферсман А.Е. Цеолиты России и их минералогия. Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1952. Т. I. С. 567-699.
91. Фоминых Л.Ф., Тюменцева О.И., Колиничев А.И., Крупенко А.Ю., Шевелев Ю.В., Гаврилов А.И. Применение природного клиноптилолита в процессе осушки инертного газа // Мат. Всесоюзн. совещания по цеолитам; Тбилиси, 1961. Тбилиси, 1985. С. 321-324.
92. Холодов В.Н. Эволюция кремненакопления в истории Земли // В кн.: "Происхождение и практика использования кремнистых пород". М.: Изд-во Наука, 1987. С. 6-43.
93. Цихоцкая Н.Н. О цеолитах палеогена Украины // Геол. журнал. Киев, 1986. №2. С. 18-23.
94. Челищев Н.Ф., Челищев Р.В., Шагин С.А. Оценка перспектив использования клиноптилолита месторождений Закавказья для очистки питьевой воды // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С. 89-99.
95. Челищев Н.Ф. Беренштейн Б.Г. Особенности состава и области применения клиноптилолита // В кн.: "Геология, генезис и использование природных цеолитов". Звенигород, 1978. С. 96-99.
96. Шаблонская Р.К., Петрова Н.С. Аналитически содержащие туфогенные глины надсолевых отложений Припятского прогиба // ДАН СССР, 1988. Т. 32. №68. С. 745-747.
97. Шитовкин Н.Т., Власов В.В., Сигбатулин А.Х. Петрохимические особенности цеолитовой минерализации туфогенных отложений Закарпатья, Закавказья, Крыма и Дальнего Востока // Мат. Всесоюзн. совещания по цеолитам; Новосибирск, 1981. Новосибирск, 1985. С. 201-202.

98. Шишкина О.В. Химический состав поровых вод в осадках современных морей и океанов // В кн.: "Геохимия природных вод", Ростов Н/Д, 1985. С.233-241.
99. Шубладзе Р.Л. Особенности формирования месторождений цеолитов Грузии и некоторых регионов СССР // Мат.Всесоюзн.совещания по цеолитам, Гори, 1986. Тбилиси, 1989. С.15-17.
100. Шуменко С.И., Шевченко А.Я., Супрычев В.Д. Электронно-микроскопическое изучение цеолитов из осадочных и вулканогенно-осадочных пород // Литология и полезн.ископаемые, 1978. №3. С.104-117.
101. Шутов В.Д. Эпигенез океанических базальтов // Литология и полезн.ископаемые, 1982. № 4. С.32-43.
102. Aiello R., Nastro A. Giordano G., Colella C. Solar energy storage by natural zeolites. Activation and heat recovery in open systems. // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2-nd Int.Conf., Budapest;1985b. Budapest, 1988. P.763-772.
103. Akizuki M., Konno H. Order-disorder structure and the internal texture of stilbite // Amer.Miner., 1985. V.70. N7-8. P.814-821.
104. Anant V. Natural occurrence of clinoptilolite from Western Maharashtra, its utilization in refrigeration using solar energy // Proc.Indian Nat.Sci.Acad.,1984. A50, N5. P.479-482.
105. Alberti A., Brigetti M. Dependence of chemistry on genesis in zeolites:multivariante analysis of variance and discriminant analysis // Amer.Miner.1985. V.70. N7-8. P.805-813.
106. Barnes D.A., Boles I.R., Hickey J. Zeolite occurrences in Triassic-Jurassic sedimentary rocks Baja California sur, Mexico // Proc. 6th Int.Zeolite Conf.; Reno.1983. Guildford, 1984. P.584-594.
107. Barrer R. Synthesis of zeolites // Zeolites: Synth., Struct., Technol. an Appl.Amsterdam e.a.;1985. P.3-26.
108. Barrows K. Zeolitization of Miocene volcanoclastic rocks, southern Desatoya Mountains, Nevade. // Geol.Soc.Amer. Bull., 1980. Part.1. V.91. N4. P.199-210.

109. Barthomeuf D. Groupe francais des zeolites // Geochronique, 1990. N34. P.23.
110. Barth-Wirsching V., Holler H. Experimental studies on zeolite formation conditions // Eur.J.Miner., 1989. V.I. P.489-506.
111. Bein T., Brown X., Ensel P., Brinker C. Formation and characterization of inorganic membranes from zeolite-silica micromposites. Better Ceram. trough. Chem // 3rd Mater.Res.Soc. Symp.; Reno, 1988; Pittsburgh, 1986. P.761-766.
112. Betz V. Island-Land der Zeolithe. // Magma, 1984. N1. P.44-47.
113. Birch W.D. Zeolites from Philip Island and Flinders, Victoria // Miner.Rec., 1968. V.19. N6. P.451-460.
114. Boles I.R. Occurrences of natural zeolites-present status and future research // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites"; 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.3-18.
115. Boles I.R. Composition, optical propertis, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites // Amer.Miner., 1972. V.57. N9-10. P.1463-1493.
116. Chatterjee A.C. Genetic features of the zeolite-rocks from Decoan traps of Malva Region. M.P.India New Develop.Zeolite Sci. and Technol // 7th Int.Zeolite Conf., Tokyo, 1986. Prepr.Poster.Pap. Tokyo, 1986. P.1-2.
117. Ciambelli P., Corbo P., Liberti L., Lopez A., Porcelli C. Ammonia removal from municipal water by phillipsite // Zeolites: Synth., Struct., Technol. and Appl.Amsterdam e.a., 1985. P.539-546.
118. Clifton R. Natural and synthetic zeolites // Int.Cicr.Bur.Mines. US Dep.Inter., 1987. N9140. P.1-21.
119. Coombs F., Ellis A. et al. The zeolite facies; with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis // Geoch. and Cosmochimica Acta, 1959. V.17. N1-2.
120. De Kimpe C., Kodama H. Transformation of an aluminosilicate gel into pre-kaolinite and prezeolite structure; effect of the solution media // Clay Miner., 1984. N2. P.237-242.

121. Djurova E. Stefanova I., Gradev G. Geological, mineralogical and ion exchange characteristics of zeolite rocks from Bulgaria // *I Radioanal. and Nucl.Chem.Art.*, 1989. V.130. N2. P.425-432.
122. Fejes P., Tihanyi T., Kiricsi I., Csikai L., Gottlasz O., Horvath G. Preparation of polymer-coatings on natural zeolites // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites"; 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.755-761.
123. Gall Q., Hyde R. Analcime in lake and lakemargin sediments of the Carboniferous Rocky Brook Formation, Western Newfoundland, Canada // *Sedimentology*, 1989. V.36, N5. P.875-887.
124. Gennaro M.De., Franco E. Mineralogy of Italian sedimentary phillipsite and chabazite // "Occurrence, Prop. and Util. Natur. Zeolites": 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988, P.87-97.
125. Geude A.I., Sheppard R.A. A zeolithic tuffs in a lacustrine facies of the Gila conglomerate near Buckhorn, Grant County, New-Mexico // *Geol.Surv.Bull.*, 1988. N1763. P.3-22.
126. Goto I., Sand H. Crystallization of ZSM-5 from natural Japanese mordenite and clinoptilolite // "Occurrence, Prop. and Util.Natural.Zeolites": 2 Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.161-169.
127. Gottardi C. The genesis of zeolites // *Eur.J.Miner.*, 1989. N4. P.479-487.
128. Haegh G. Zeolites as adsorbents for alcohols from aqueous solution // *Zeolites: Synth., Struct., Technol. and Appl.* Amsterdam e.a., 1985. P.605-609.
129. Hawkins D. A potential economic mordenite deposit Talkutan mountains, Alaska // "Occurrence., Prop. and Util.Natur. Zeolites": 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.19-28.
130. Hawkins D. A first-order Markov-chain model of zeolite crystallisation // *Clay and clay miner.*, 1989. V.37. N5. P.433-438.
131. Hay R.L. Zeolites in sedimentary rocks // *Geol.Soc.Amer.Spec. Paper*, 1966. N85. P.130.

132. Hay R.L. Features of Geology of zeolites connected of minerals with them // 7th Inter.Zeolite Conf.,Tokyo, Amsterdam e.a., 1986. P.35-40.
133. Huann-Tih H. Zeolites in the Cenozoic volcanic rocks of Taiwan and the formation of zeolites in the volcanic rocks // Mem.GeoL.Soc.China, 1987. N8. P.205-228.
134. Ihang Q., Su M., Dai Sh.,Yang H., Zhang Z. USE of clinoptilolite in paper industry as filler of paper // Int. Symp. Portoros-Portorose, 1984. Amsterdam e.a., 1985. P.531-538.
135. Yoshida A., Inoue K. Formation of fajasite-tipe zeolite from ground. Schirasu volcanic glass // Zeolites, 1986. V.6. N6. P.467-473.
136. Jucel H., Culafaz A. Characterization of clinoptilolites of Western Anatolia // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.99-108.
137. Jung D., Khelifa N., Lavemann E., Sizmann R. Energy storage in zeolites and application to heating and air conditioning // Int. Symp., Portoroz-Portorose, 1984. Amsterdam e.a., 1985. P.555-562.
138. Kashkai M., Babaev T. Clinoptilolites from zeolitised tuffs of Azerbajdshan // Min.Mag., 1976. V.40. N 1. P.501-513.
139. Kirov G., Samajova E. Volcanic glass as a precursor of zeolites // 2nd Int.Conf.Natur.Glasses. Abstr.Prague. 1987. P. 38.
140. Kovac C., Vragula L., Bartko P., Prosbova M. The addition of natural zeolite to feed, its effect on the state of health of pigs and the quality of meat products // "Occurrence, Prop. and Util. Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest,1985. Budapest,1988. P.737-747.
141. Lenzi G. Ruolo delle rocce zeolitiche nella difesa ambientale e nella economia: rassegna aggiornata // Boll.Serv.Geol.Hab.,1987. N106. P.225-265.
142. Lenzi G. Fenomeni di zeolitizzazione nelle formazioni vulcaniche quaternarie del Monte Vulture (Potenza-Basilicata) // Boll.Surv.Geol.Ital.,1988. 107.P.143-224.

143. Lenzi G., Cassano G. The zeolitized tuffs of mount Vulture (Basilicata, Italy); mineralogical and physico-chemical study for use as decontaminants for radioactive solutions // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.803-819.
144. Lee Y. Chemistry and origin of zeolites in sandstones at DSDP sites 445 and 446, Datio Ridge and Basin Province, northwest Pacific // Chem.Geol., 1988. 67. N34. P.261-273.
145. Li B. Applied investigation of clinoptilolite and mordenite in China // 2nd World Congr.Non-metal.Miner.; Beijing, 1989. Beijing, 1989. V.3. P.103-106.
146. Livingstone A. A note on strontian chabazite from Kaiserstuhle, Baden, West Germany // Miner.Mag. 1986. 50. N2. P.348-349.
147. Luts B. Plass C., Schafer S. Builder in modernen Waschmitteln. // Prax.Naturwiss Chem., 1988.37. N2. P.22-33.
148. Marton. A., Marculescu R. Natural zeolites: swine waste water treatment and biomass production // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.729-735.
149. Matei L., Cosma R., Stefan L. Thermodynamics of zeolitization processes from some Romanian tuffs // An Univ. Bucaresti.Geol., 1987. 36. P.20-27.
150. Miller S.A., Taylor I.C. Neutron single crystal diffraction study of an Australian Stellerite // Zeolites, 1985. V.5. N1. P.7-I0.
151. Minato H. Occurrence and application of natural zeolites in Japan // 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.395-418.
152. Miyake M., Komarneni S., Ray R. Dealumination of zeolites and clay minerals // Clay.Miner., 1987. 22. N3. P.367-371.
153. Miroi M., Takizawa M., Utada M., Fujita N., Ishigure K. Research on natural zeolites as buffer material in the waste repository system of Japan // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf..Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.791-802.

154. Mumpton F. World-wide deposits and utilization of natural zeolites // Industr.Miner., 1973. N73. P.30-36.
155. Murphy W., Gabalan E., Prikry S., Goulet Ch. Dissolution rate an solubility of analcime at 250°C // 7th Int Symp.; Rotherdam, 1992. P.107-110.
156. Noh I.H., Kin S.I. Zeolites from Tertiary Tuffaceous Rocks in Yeongil Area, Korea // 7th Int.Zeolite Conf.; Tokyo, 1986. Tokyo, Amsterdam e.a., 1986. P.59-66.
157. Obradobic I. Occurrences and genesis of sedimentary zeolites in Serbia. Yugoslavia // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.59-69.
158. Oginara S., Hjima A. Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes off northern Japan // Eur.J.Miner.,1990. V.2. N6. P.819-826.
159. Oginara S. Diagenetic clinoptilolite-helandite group zeolite from ODP, Site 795 Japan sea // 29th Int.Geol.Cong.Kyoto. Abstr.; 1992. V.1. P.101.
160. Passaglia E., Vezzaline G., Carnevali R. Diagenetic chabazites and phillipsites in Italy; crystal chemistry and genesis // Eur.J. Miner., 1990. V.2. N6. P.827-839.
161. Passaglia E., Galli E. Natural zeolites: mineralogy and application // Eur.J.Miner., 1991. N4. P.637-640.
162. Remy R., Ferrel R. Distribution and origin of analcime in marginal lacustrine mudstones of the Green River Formation, south-central Vinta basin, Utah. // Clays and clay Miner.,1989. V.37. N5. P.419-432.
163. Riviere M. En evant et en arriere du bloc d'Albaran, les parageneses diagenetiques a Zeolites des depats volcanogeniques marins temoignent d'un episode de confinnetnent burdigalien // Acad.sci.,1989. Ser.2. N14. P.1407-1412.
164. Roehler H. Zonal distribution of montmorillonite and zeolites in the Lanay Shale member of the Green River formation in the Washakie Basin Wyoming. // Geol.Surv.Proffess.Paper., 1972. N800-13. P.121-124.

165. Samajova E. Zeolites in tuffaceous rocks of the West Carpathians (Slovakia) // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.49-57.
166. Schmitz W., Kornatowski I., Figner G. Growth of NaX zeolites in the presence of trietha-nobamine (TEA) // Crist. Res. and Technol., 1988. V.23. N1. P.25-28.
167. Senderov E.E. Physical-chemical aspects of zeolite formation in nature // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.111-147.
168. Sersale R., Frigione G. Natural zeolites as constituents of blended cements // Int.Symp., Portoroz-Portorose, 1984. Amsterdam e.a.1985. P.523-530.
169. Sheppard R.A. Field trip guide to the Durkee zeolite deposit, Durkee, Oregon // Ore Geo.1986. V.48. N11. P.127-129.
170. Shi Q.H. On the crystallisation of zeolites // 7th Int.Zeolite Conf.; Tokyo, 1986. Prepr., Postic.Pap..Tokyo, 1986. P.43-44.
171. Surdam R. The genesis of phillipsite in recent tuffs at Teels Marsh, Newada. U.S. // Japan seminar on the origin and mineralogy of sedimentary zeolites, 1971 (Abstract).
172. Surdam R., Parker R. Authigenic aluminosilicate to minerals in the tuffaceous rocks of the Green River Formation // Bull.Geol. Soc.Amer., 1972. P.639-700.
173. Tsolis-Katagas P. Zeolitic diagenesis of oligocene pyroclastic rocks in Trakia, Greece // Miner.Mag.,1990. N1. P.95-103.
174. Ullrich B., Adolphi P., Schoniburg I. Kombinierte thermoanalytische Untersuchungen an Zeolithen Teil II; Heulandit-Stilbit-Gruppe // Chem.Erde, 1988. V.48. N2. P.141-154.
175. Ullrich B., Adolphi P., Schomburg I., Ewahr H. Kombinierte thermoanalytische Untersuchungen an Zeolithen Teil III; Morodenit, laumontin, Chabasit, faijasit // Chem. Erde, 1988. V.48. N3. P.245-253.
176. Utada M. Occurrence and distribution of authigenic zeolites in the neogene pyroclastic rocks in Japan // Scient.Pap.Col. gen educat. Univ.Tokyo, 1970. V.20. P.191-262.

177. Valueva G. Dehydration behaviour of heulandite-group zeolites as a function of their chemical composition. // Eur.J.Miner., 1995. V.7. N6. P.1411-1420.
178. Watanabe I., Utada M., Lijima A. Geology of the Haya zeolite deposit, Yamagata, Northeast Honshu // New Dev. Zeolite Sci. and Technol. Proc. 7th Int.Zeolite Conf. Tokyo, 1986. Tokyo, Amsterdam e.a., 1986. P.51-58.
179. Wilkinson J., Wetten J. Some analcime bearing pyroclastic and sedimentary rocks from New Wales // J.Sed.Petrology, 1964. V.34. N3. P.543-553.
180. Williford C.W., Reynolds W.R. Of gulf coast clinoptilolite // "Occurrence, Prop. and Util.Natur.Zeolites", 2nd Int.Conf.; Budapest, 1985. Budapest, 1988. P.449-461.
181. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
182. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
183. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
184. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
185. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
186. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
187. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
188. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
189. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.
190. Krieger M.C. The 1984-85 geological investigation of the Clinoptilolite deposit at the Quigginorda Range, Northern Flinders Ranges, South Australia // Soil Miner., 1991. N4. P.469-480. P.575-1981.

5524