

УДК 553.078.2+

СТАДИЙНОСТЬ, УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗ ПРОДУКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ ЯГОДНИНСКОГО ЦЕОЛИТОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.В. Сергеева, И.А. Бойкова

*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
Петропавловск-Камчатский,
683006; e-mail: valraf2009@yandex.ru*

В работе рассмотрены фазовый состав и структурные характеристики отдельных фаз ассоциаций Ягоднинского цеолитового месторождения. Найдены образцы, представленные клиноптилолитом, а так же смесь, содержащая клиноптилолит, морденит, смектит, щелочные полевые шпаты (санидин и альбит), встречается кварц-полевошпатовое стекло. Исследование выполнено методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии, приведены спектры поглощения и дифрактограммы обнаруженных фаз. Рассмотрены возможные механизмы образования ассоциаций.

Введение

Ягоднинскому месторождению цеолитового сырья, перлитов и активных минеральных добавок (такое название наиболее полно отражает тип месторождения и чаще всего фигурирует в фондовых материалах) посвящены исследования, в основном, сопровождавшие этап поисково-разведочных работ в 1970 – 80-ые годы [6]. В.В. Наседкиным с коллегами выделены литологические типы вмещающих пород (туфов и перлитов), определены основные цеолиты и другие алюмосиликаты, слагающие продуктивные горизонты месторождения; сделано заключение о формировании цеолитсодержащих минеральных ассоциаций в результате просачивания и циркуляции щелочных водных растворов на постмагматическом этапе становления экструживно-субвулканического комплекса горы 1081 м [4]. Вместе с тем, остались открытыми многие принципиальные вопросы: структурное положение экструживно-субвулканического комплекса, строение и тип (в частности, водо- или пародоминирующей) гидротермальной системы, по видимому, существовавшей на определенном этапе эволюции геологической структуры; реконструкция постмагматической и (или) гидротермально-метасоматической зональности, определившей характер и степень цеолитизации первичных пород; полная диагностика вторичных минералов, их ассоциаций и условий образования. Настоящее сообщение посвящено выяснению структурных особенностей, фазовой принадлежности и происхождения цеолитов и др. минералов, слагающих продуктивную толщу Ягоднинского месторождения.

Методика исследований

Образцы, отобранные в летний полевой сезон 2015 года, были подвергнуты стандартным процедурам выделения глинистых фракций. Были записаны инфракрасные спектры и дифрактограммы выделенных фракций. Инфракрасные спектры были записаны с помощью ИК спектрофотометра с преобразованием Фурье IR Affinity (Shimadzu) в диапазоне волновых чисел 400 – 4000 см⁻¹, с разрешением 4 см⁻¹ и числом сканов 80. Образцы для исследования растирали в агатовой ступке с бромидом калия и прессовали в таблетки. Дифрактограммы были запи-

саны на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 (Shimadzu) в диапазоне $4 - 50 \text{ }^\circ 2\theta$, с шагом $0,05 \text{ }^\circ 2\theta$. Был использован режим непрерывного сканирования со скоростью $0,5 \text{ град/мин}$, что соответствует выдержке в точке 6 с (вращение образца). Для образцов, содержащих смектит, были дополнительно записаны дифрактограммы в насыщенном глицеринном состоянии. Дешифровка дифрактограмм была проведена с помощью программы PowderCell 2.4 путем наложения экспериментальных кривых и теоретически рассчитанных. Профилирование рефлексов было выполнено функцией Гаусса, расчет параметров ячейки был выполнен методом Ритвельда с помощью алгоритма, встроенного в используемую программу.

Геологическое строение месторождения

Месторождение находится на юге Камчатки на водоразделе между оз. Начикинское и долиной р. Банной и приурочено к центральной части сложного длительно развивающегося (вероятно, от миоцена по плиоцен) экструзивно-субвулканического комплекса контрастного состава (от риолитов и дацитов до базальтов) горы 1081 м (рис. 1). Этот комплекс входит в состав Ягоднинско-Банной гидротермально-магматической системы (купольно-кольцевой вулканотектонической структуры), эволюция которой предположительно оценивается от раннего миоцена по голоцен. В основании комплекса залегают лавы андезитов, по-видимому, нижнемиоценового возраста; а также лавы и экструзии дацитов (до липаритов). Продуктивная толща месторождения представлена чередованием горизонтов лито-витрокластических туфов кислого состава общей мощностью $\geq 100 \text{ м}$ и телами (экструзиями, короткими потоками) перлитов [6]. Месторождение отличается высоким качеством сырья: содержание клиноптилолита, гейландита и морденита (высококремнистых цеолитов) достигает $80 - 90 \text{ об. \%}$ [5]. Эволюция экструзивно-субвулканического комплекса отметки 1081 завершается внедрением

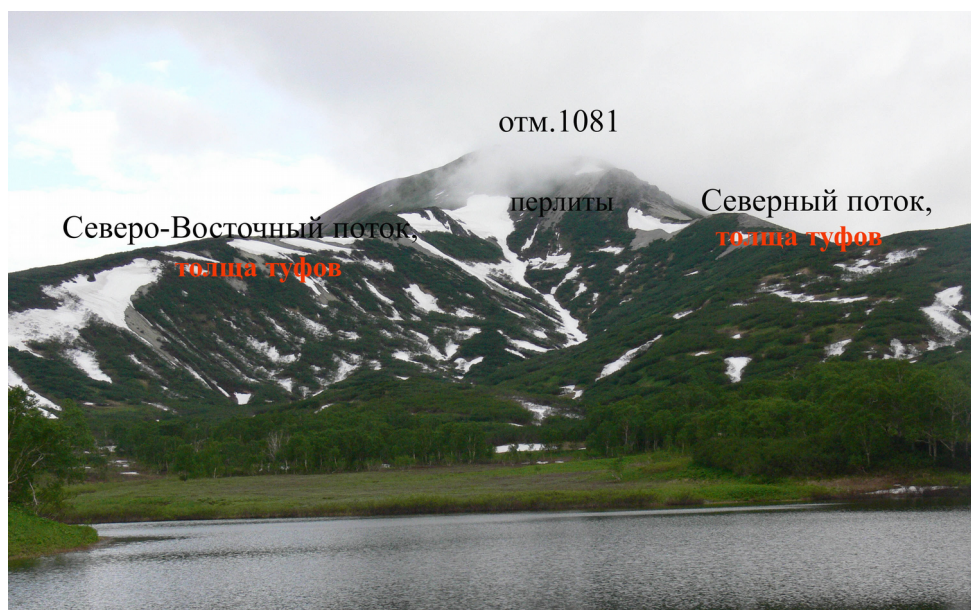


Рис. 1. Экструзивно-субвулканический комплекс горы 1081 м .

в его кратерную зону даек и силлов базальтов. В.В. Наседкин с соавторами полагают, что цеолитизация пород связана во многом именно с этим, завершающим, магматическим этапом.

Краткая петрографическая характеристика цеолитизированных пород

Цеолитизации подвержены все разновидности туфов и перлитов, интенсивность изменений зависит от литологических и структурно-текстурных особенностей обломочной и цементирующей массы пород.

Витрокластические туфы являются основными цеолитсодержащими породами продуктивного горизонта. Выделены следующие разновидности туфов: разнообломочные витрокластические, литовитрокластические, пемзокластические и пепловые. Обломочная часть представлена, в основном, вулканическим стеклом, но в витрокристаллических и литовитрокристаллокластических туфах до 30 об. % от обломков занимают мелкие пирокласты калиевого полевого шпата, плагиоклаза, кварца, биотита. В обломках хорошо заметны реликты пемзовидной структуры первичного стекла, а в массивном стекле – перлитовой отдельности, которая подчеркивает развитие цеолитов и монтмориллонита по порам и трещинам, соответственно. Цемент представляет собой мелкие обломки стекла, полностью замещенные клиноптилолитом и слоистыми силикатами – монтмориллонитом, иногда с незначительной примесью иллита. Процесс монтмориллонитизации начинается с образования волосовидных и паутинообразных агрегатов соломенно-желтого цвета, развивающегося по флюидальности, перлитовой отдельности стекловатых частиц или с резорбции гиалокластитов по трещинкам и периферийным зонам.

Выделяются три типа цеолитизации и цеолитсодержащих минеральных ассоциаций.

Первый тип. Образование цеолитов начинается в перлитовых трещинках отдельности, совместно с развитием буровато-зеленых, бурых, ленточных, местами каплевидных выделений смешанного иллит-сметитового состава и тонких волосовидных выделений монтмориллонита. Морденит располагается между выделениями монтмориллонита, образует аксиолитовые агрегаты, часто растущие навстречу друг другу от стенок перлитовых трещин. Аксиолиты сложены тонкими, плотно сросшимися, игольчатыми кристаллами, слабо анизотропными, иногда бурыми за счет окислов железа. Такие аксиолитовые или радиально-лучистые образования морденита характерны для образований минеральных агрегатов первой, ранней, генерации. В мелких порах и пустотах совместно с морденитом образуется клиноптилолит в виде удлиненно-призматических кристаллов.

Второй тип характеризуется широким развитием мелко- и тонкозернистого агрегата клиноптилолита в виде цементирующей массы, в ассоциации с монтмориллонитом и гидрослюдой. Зерна клиноптилолита бесцветные с очень низким двупреломлением (0,002), иногда почти изотропные.

Третий тип цеолитизации выражается в том, что крупнозернистые агрегаты клиноптилолита или гейландита развиваются внутри пор и по обломкам.

Обсуждение результатов

Природные образцы представлены ассоциацией твердых растворов на основе санидина, альбита, морденита, клиноптилолита и смектита (монтмориллонита), встречаются и практически чисто клиноптилолитовые агрегаты. В первом случае цвет образцов розоватый, а во втором

случае светло-зеленый, светло-серый. В образцах, помимо этого, встречаются обломки вулканического стекла, а так же некоторое количество магнетита, ильменита, аннита и авгита.

На рисунках 2 и 3 показаны дифрактограммы клиноптилолитовых агрегатов и ассоциации, содержащей цеолиты, щелочные полевые шпаты, смектит. Чистый клиноптилолит и клиноптилолит, входящий в состав сложной смеси, имеют близкие параметры ячейки (таблица 1). Сравнение полученных параметров с известными из литературы позволяет определить состав клиноптилолита как лежащий в пределах $\text{Na}_{1-4}\text{K}_{0,3-2,6}\text{Ca}_{1-2}[\text{Al}_{5-9}\text{Si}_{27-31}\text{O}_{72}](\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 20 - 25$. Противоионами, компенсирующими заряд, возникающий при гетеровалентном замещении Al_{Si} , являются натрий, калий и кальций. Морденит, согласно параметрам элементарной ячейки, имеет состав в пределах $\text{Na}_{5-5,5}[\text{Al}_{5-5,5}\text{Si}_{42,5-43}\text{O}_{96}](\text{H}_2\text{O})_{32}$, возможны некоторые количества калия и кальция.

Смектит, присутствующий в некоторых образцах, является диоктаэдрическим, с замещениями в октаэдрических листах. О диоктаэдричности свидетельствует выраженная полоса около $520 - 546 \text{ см}^{-1}$. На ИК спектрах отчетливо проявляется пик около 842 см^{-1} , который ряд исследователей связывает с деформационными колебаниями фрагмента $\delta(\text{Mg}-\text{O}(\text{OH})-\text{Al})$ [9]. Интенсивный рефлекс в диапазоне $5,75 - 6,44^\circ 2\theta$ ($13,7 - 15,4 \text{ \AA}$), при насыщении образца глицерином сдвигается в сторону малых углов, до $4,8^\circ 2\theta$ ($18,4 \text{ \AA}$), как это видно на рисунке 4, из чего можно заключить, что в межслоевом пространстве смектита расположены катионы натрия и кальция [2]. Этот смектит можно рассматривать как твердый раствор между мусковитом, фенгитом (флогопитом), аннитом и пирофиллитом, если учесть, что в межслоевом пространстве расположен не калий, как у слюд, а натрий и кальций.

В ассоциации с морденитом и смектитом присутствуют щелочные полевые шпаты, твердые растворы на основе альбита ($C\bar{1}$) и санидина ($C2/m$). По всей видимости, в исходных породах они находились в виде пертитовых сростаний, на что указывает близость параметров b , c , и β , сростания же, в свою очередь, образовались в результате распада твердого раствора $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$. Известно, что на диаграмме состояний $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8$ в субсолидусной

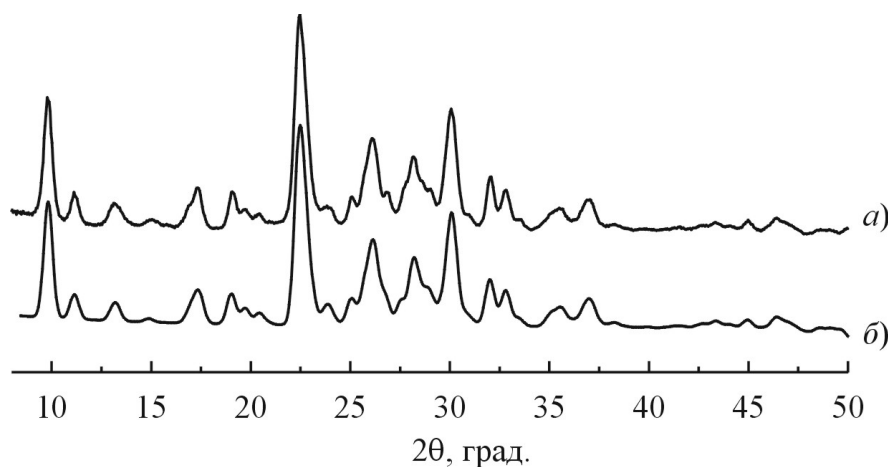


Рис. 2. Экспериментальная (а) и теоретически рассчитанная (б) дифрактограммы клиноптилолита

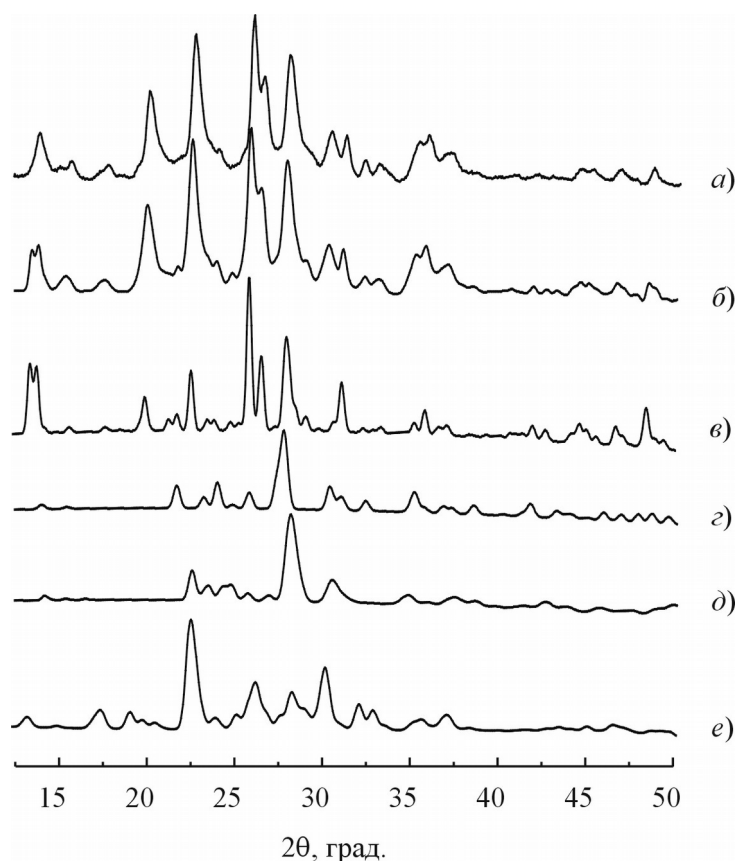


Рис. 3. Экспериментальная порошкограмма ассоциации клиноптилолита, морденита, санидина, альбита и смектита (*a*); теоретические дифрактограммы морденита (*b*), санидина (*c*), альбита (*d*) клиноптилолита (гейландита) (*e*) и их сумма (*b*)

Таблица 1. Параметры ячеек цеолитов и ассоциированных с ними щелочных полевых шпатов

	Гейландит (клиноптилолит), <i>C2/m</i>	Санидин (<i>C2/m</i>)	Альбит (<i>C1</i>)	Клиноптилолит (гейландит), <i>C2/m</i>	Морденит, <i>Стст</i>
Примечание	Чистый	Смесь			
Параметр элементарной ячейки					
<i>a</i> , Å	17,65	8,44	8,17	17,62	18,08
<i>b</i> , Å	17,99	12,97	13,08	17,93	20,34
<i>c</i> , Å	7,41	7,17	7,29	7,41	7,49
α , град.	90	90	93,92	90	90
β , град.	115,99	116,01	116,85	116,44	90
γ , град.	90	90	87,35	90	90
<i>V</i> , Å ³	2114,9	705,4	693,3	2096,2	2754,4

области есть купол бинадального распада [2], критическая точка которого расположена выше 600 °С (ее положение зависит от давления в системе). При распаде твердого раствора $(K, Na)AlSi_3O_8$ образуются две моноклинные фазы (мональбит и санидин), а затем, с понижением температуры, Na-фаза переходит в триклинную модификацию, поскольку моноклинное

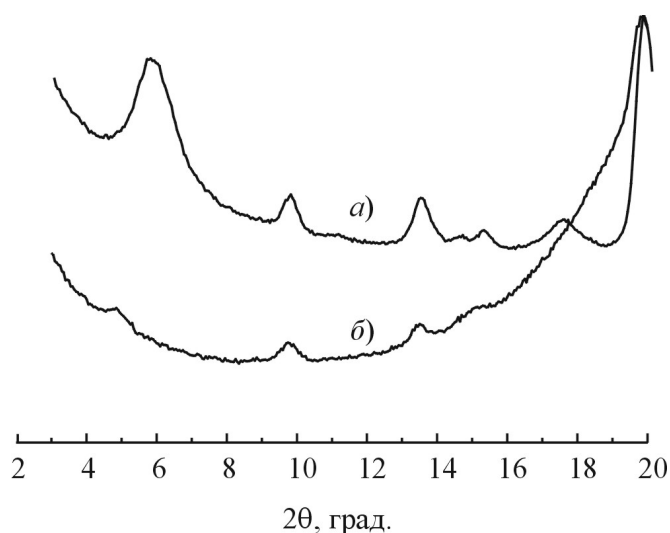


Рис. 4. Малоугловая часть дифрактограммы смектита в воздушно-сухом (а) и насыщенном глицеринном (б) состояниях

состояние для альбита не закаливается, и мональбит при низкой температуре не существует [3]. Это объясняет наличие в ассоциации моноклинного санидина и триклинного альбита с близкими параметрами элементарных ячеек. Исходный твердый раствор $(K, Na)AlSi_3O_8$ образовался, по всей видимости, при кристаллизации силикатного расплава.

Инфракрасные спектры ассоциаций представлены на рисунке 5. Образец, в дифрактометрическом отношении относящийся к клиноптилолиту, имеет полосы поглощения, характерные для этой фазы (таблица 2). На спектре же смеси клиноптилолита, морденита, смектита и полевых шпатов основные полосы поглощения принадлежат диоктаэдрическому смектиту, полосы поглощения остальных минералов замаскированы.

ИК спектр вулканического стекла так же представлен на рисунке 5. На кривой прослеживаются полосы, отвечающие колебаниям тетраэдров $[SiO_4]$ с одним, двумя и тремя немостиковыми атомами кислорода (Q^3 , Q^2 , Q^1), т.е. в стекле присутствуют трех-, дву- и односвязанные тетраэдры $[SiO_4]$ [1]. Помимо этого присутствуют сильно уширенные полосы, характерные для α -кварца, что свидетельствует о частичном превращении стекла в эту модификацию SiO_2 . В высокочастотной области распложены полосы поглощения молекул воды, причем можно отметить, что заметное поглощение в диапазоне $3000 - 4000 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о высоком содержании воды в стеклах месторождения. Полосы около $3530 - 3590 \text{ см}^{-1}$ характерны для натриевой формы клиноптилолита, и их наличие можно объяснить присутствием его следов в стекле. Вообще полосы поглощения цеолитов в диапазоне $3500 - 3600 \text{ см}^{-1}$ связывают с колебаниями $\nu(OH)$ внутрикомплексной воды [8].

Таким образом, стекло постепенно превращается в клиноптилолит (гейландит) и α -кварц, выделяющийся из стеклянной матрицы в виде глобул с концентрической отдельностью. Эти глобулы фиксируются визуально, и процесс напоминает образование «очкового» кристобалита в изделиях из кварцевой керамики, эксплуатирующихся при высоких температурах [7].

Происхождение клиноптилолита и морденита, вероятно, связано с преобразованием полевошпатовых твердых растворов и вулканического стекла под действием горячих водных

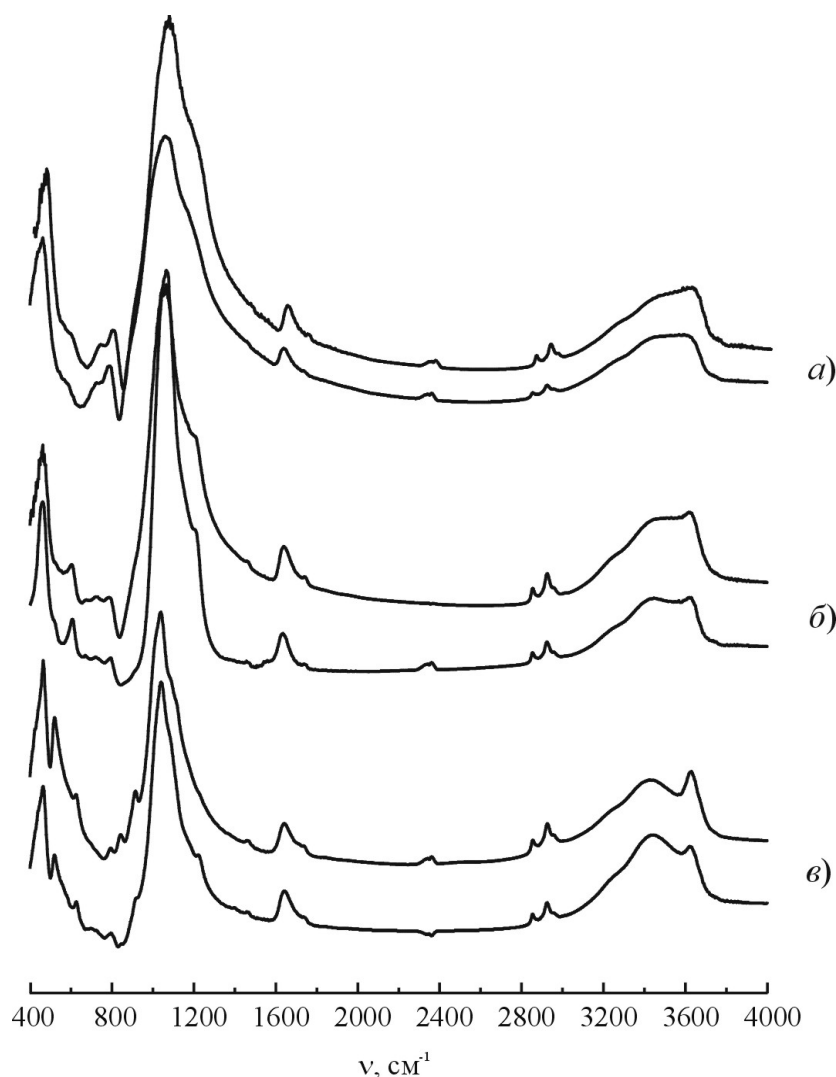


Рис. 5. Инфракрасные спектры перлитовых стекол (*a*), клиноптилолита (гейландита) (*б*), смектита (в смеси) (*в*)

растворов, отделившихся при кристаллизации силикатного расплава, хотя нельзя исключить и участие в этом метеорных вод. Наиболее вероятным механизмом преобразования представляется своего рода перекристаллизация санидина, альбита и алюмосиликатного вулканического стекла (в данном случае перлита). При этом твердофазные предшественники цеолитов растворяются, в водный раствор переходят анионы ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 , гидроксоалюминаты, а из раствора кристаллизуются клиноптилолит (гейландит), морденит. Либо могли образовываться гели цеолитового состава, впоследствии кристаллизующиеся в цеолит. Для того, что бы из раствора непосредственно росли цеолиты (минуя стадию геля), процесс должен протекать в относительно спокойных условиях насыщенного раствора, без резких скачков температуры. Известно, что промышленный синтез цеолитов проводится из гелей гидратированных SiO_2 , Al_2O_3 с добавками соединений натрия (или любого другого противоиона), при температуре до $250\text{ }^{\circ}C$. Другим возможным путем образования цеолитов могло

Таблица 2. Полосы поглощения смесей со смектитом, клиноптилолита и стекла

Смектит		Клиноптилолит (гейландит)		Стекло	
Центр полосы, ν , см^{-1}	Отнесение	Центр полосы, ν , см^{-1}	Отнесение	Центр полосы, ν , см^{-1}	Отнесение
437	$\nu_2(\text{Si-O})$	460	$\delta(\text{Si-O-Si})$	459	$\delta(\text{Si-O-Si})$
468	$\delta(\text{Si-O-Si})$	519	$\delta((\text{Si, Al})-\text{O-Si})$	533	$\delta(\text{Si-O-Si})$
520	$\delta(\text{Me}^{\text{VI}}-\text{O-Si})$	608	$\delta((\text{Si, Al})-\text{O-Si})$	729	$\nu(\text{Si-O})$ (α -Qu?)
546	$\delta(\text{Me}^{\text{VI}}-\text{O-Si})$	661	$\delta((\text{Si, Al})-\text{O-Si})$	793	$\nu_1(\text{Si-O})$ (α -Qu?)
625	$\nu_4(\text{Si-O})$	727	$\nu(\text{Si-O})$ (α -Qu?)	890	$\nu_3(\text{Si-O})$, Q^1
793	$\nu(\text{Si-O})$ (α -Qu?)	795	$\nu(\text{Si-O})$ (α -Qu?)	1002	$\nu_3(\text{Si-O})$, Q^2
842	$\delta(\text{Al-O(H)-Mg})$	1020	$\nu(\text{Si-O})$	1071	$\nu(\text{Si-O-Si})$, Q^3
908	$\delta(\text{Al-O(H)-Al})$	1074	$\nu(\text{Si-O-Si})$	1146	$\nu(\text{Si-O-Si})$
1022	$\nu(\text{Si-O-Si})$	1142	$\nu(\text{Si-O-Si})$	1310	$\nu(\text{Si-O-Si})$ (?)
1151	$\nu(\text{Si-O-Si})$	1195	$\nu(\text{Si-O-Si})$		
3215	$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Me(H_2O)	3231	$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Me(H_2O)	3244	$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Me(H_2O)
3424	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Me(H_2O)	3430	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Me(H_2O)	3468	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Me(H_2O)
3620	$\nu(\text{OH})$; $\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$	3535	$\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$	3590	$\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$
3633	$\nu(\text{OH})$; $\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$	3629	$\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$	3640	$\nu_3(\text{адсорб. H}_2\text{O})$

стать селективное растворение калиево-натриевых полевых шпатов, при котором часть атомов алюминия покидала решетку, но в целом каркас алюмосиликата сохранялся.

Смектит, скорее всего, образовался уже после формирования основной массы цеолитов. В ассоциации с морденитом, клиноптилолитом и щелочными полевыми шпатами смектит находится в тесном срастании с морденитом. Скорее всего, процесс кристаллизации смектита из раствора произошел по механизму полимеризационной конденсации олигомеров, в качестве которых выступали анионы кремниевых кислот, алюминия, железа и др. Тот факт, что алюминий октаэдрического слоя в заметной степени замещен магнием, свидетельствует о не слишком низких значениях pH растворов. Морденит мог служить как источником олигокремниевых анионов, так и выступать как поверхность, на которой происходит рост новой фазы без значительного массообмена со смектитом и водным раствором. В первом случае, морденит должен был растворяться с поверхности, а затем продукты растворения кристаллизовались в смектит. Во втором случае вода, поступающая в толщу перлита по трещинам, несла в себе компоненты, из которых образовался филлосиликат. На современных термальных полях смектит образуется в природных резервуарах с естественным барботированием (грязе-водные котлы), если pH раствора 5 и выше (границы нечеткие, т.к. помимо pH на состав глинистой пульпы оказывает влияние катионный состав раствора).

Об образовании смектита из гелей соответствующего состава, при не слишком низких pH, указывается в [2]. Например, приведены результаты опытов по длительной выдержке водной взвеси алюмосиликатных гелей в присутствии Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и иных противоионов при разных температурах, вплоть до комнатных. Отмечается, что при комнатной температуре

образование смектита происходило за несколько лет, а при повышении температуры до 60 – 100 °С процесс завершался за несколько часов или дней.

Заключение

Формирование цеолитов произошло, по всей видимости, при «перекристаллизации» вулканического стекла и щелочных полевых шпатов, образовавшихся при кристаллизации силикатного расплава. Текстуальные характеристики цеолитизированных образцов свидетельствуют об отсутствии интенсивного перемешивания реакционной смеси при цеолитизации, в противном случае цеолитовые массы представляли бы собой однородные агрегаты без признаков зональности, псевдоморфоз и т.д. О спокойном течении преобразования свидетельствуют и кристаллы клиноптилолита, морденита, наблюдаемые под микроскопом.

Стекло обнаруживает заметное поглощение в высокочастотной области (3000–4000 см⁻¹), что свидетельствует о высоком содержании воды в нем. По всей видимости, вода в основном находится в адсорбированном состоянии, однако часть молекул координирована к металлам. Следы цеолитов в стекле свидетельствуют о его постепенном превращении. Независимо от цеолитизации стекла, оно постепенно превращается в α-кварц, который выделяется из основной матрицы в виде прозрачных глобул концентрической структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 16-05-00007а).

Список литературы

1. *Анфилов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А.* Силикатные расплавы. М.: Наука. 2005. 357 с.
2. Минералы. Справочник. Под ред. Ф. В. Чухрова. Т. IV. Слоистые силикаты (смектиты, хлориты, смешаннослойные). Вып. 2. Слоистые силикаты со сложными тетраэдрическими радикалами. М.: Наука. 1992. 663 с.
3. Минералы. Справочник. Под ред. Г. Б. Бокий. Т. V. Каркасные силикаты. Вып. 1. Силикаты с разорванными каркасами, полевые шпаты. М.: Наука. 2003. 583 с.
4. *Наседкин В.В.* Основные закономерности формирования месторождений водосодержащих стекол и пути их промышленного использования // Перлиты. М.: Наука, 1981. С. 17 – 42.
5. *Наседкин В.В., Наседкина В.Х.* Генетические и морфологические типы клиноптилолит-морденитовой минерализации вулканических областей // Природные цеолиты. М.: Наука, 1980. С. 122 – 134.
6. *Наседкин В.В., Соловьева Т.Н., Нистратова И.Е. и др.* Сравнительная характеристика минерального состава цеолитовых пород горы Ягодной и продуктов современного минералообразования долины р. Банной п-ова Камчатка // Современные гидротермы и минералообразование. М.: Наука, 1988. С. 70-85.
7. *Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г.* Кварцевая керамика. М.: Metallurgy. 1974. 262 с.
8. *Ставицкая Г. П., Рыскин Я. И., Жданов С. П.* Внерешеточные анионы и брэнстедовы кислотные центры редкоземельных цеолитов группы фожазита. // Известия АН СССР. Серия химическая. 1979. № 2. с. 272 – 280.
9. *Madejova J., Komadel P.* Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. // Clays and Clay Minerals. 2002. Vol. 49. № 5. p. 410 – 432.