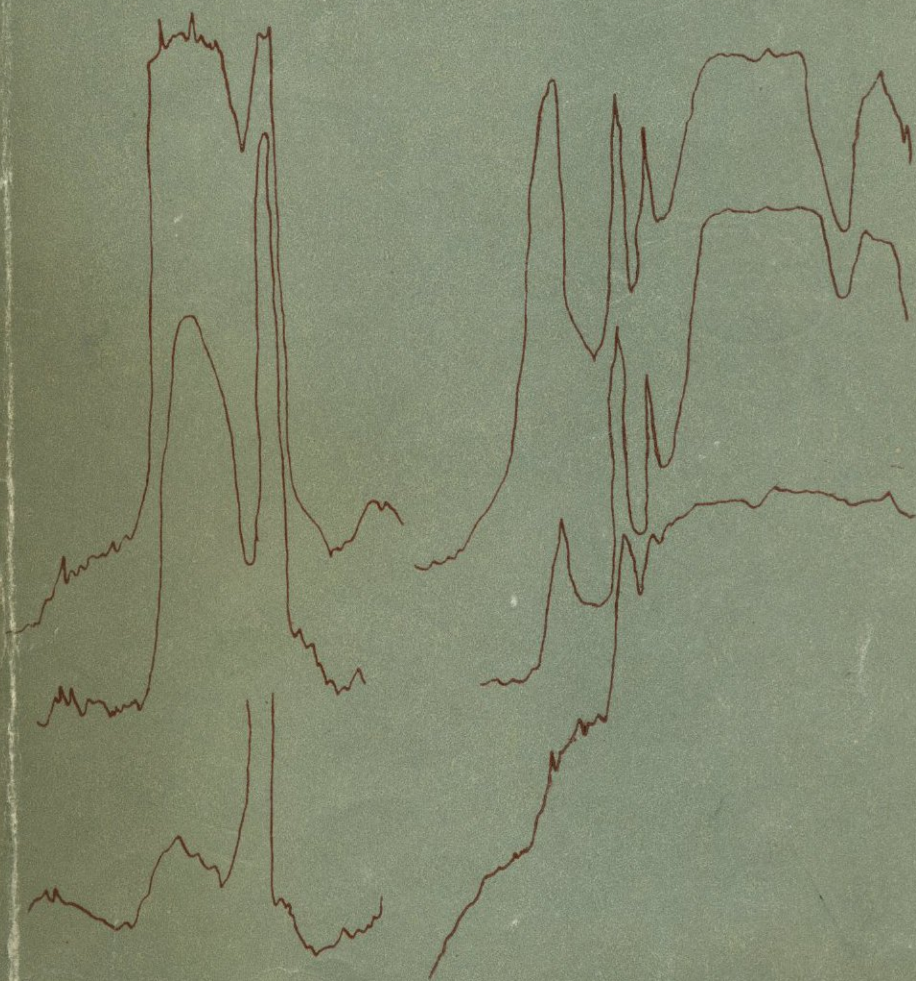


**ВОДНЫЕ
ВУЛКАНИЧЕСКИЕ
СТЕКЛА И
ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИЕ
МИНЕРАЛЫ**



А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ,
МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ



ВОДНЫЕ
ВУЛКАНИЧЕСКИЕ
СТЕКЛА
И ПОСТВУЛКАНИЧЕСКИЕ
МИНЕРАЛЫ

(О природе воды
в вулканических стеклах
и цеолитах
и об условиях цеолитообразования)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1967

19209
13832
60261



В сборник включен ряд статей, освещающих природу воды, входящей в состав вулканических стекол и поствулканических минералов, а также методы изучения этих новых видов полезных ископаемых.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук В. П. ПЕТРОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы появился целый ряд новых, ранее не учитывавшихся видов минерального сырья. Их описанию посвящено много работ, совершенно по-иному трактующих вопросы генезиса тех или иных из них и по-новому рассматривающих образование привычных минеральных парагенезисов.

Настоящий сборник посвящен двум таким видам минерального сырья — вулканическому стеклу и цеолитам. Причина объединения этих двух, казалось бы, разнородных образований заключается в их постоянной территориальной связи. Цеолиты в природе образуются наиболее часто при разрушении вулканического стекла в условиях малых давлений, но относительно высоких температур (200—300°С). Промежуточными фазами разрушения вулканического стекла являются гидратизированное стекло типа перлита и бентонитовые глины, которые, однако, в сборнике только упоминаются, а не рассматриваются подробно.

Вулканическое стекло нашло применение во вспученном виде в качестве наполнителей бетона и различных химпродуктов, теплоизолятора и в сельскохозяйственном производстве. В естественном виде вулканическое стекло используется как один из видов молекулярных сит, как компонент керамических масс и т. д.

Цеолиты оказались весьма ценными адсорбентами и применяются как молекулярные сита. Сейчас существует достаточно мощная промышленность, синтезирующая цеолиты. Изучение естественных цеолитовых минералов лежит в основе дальнейшего развития синтеза минералов и их использования.

Вещество вулканического стекла устойчиво только в самых верхних частях земной коры, притом только в случае, когда оно не подвергалось выветриванию. Выветривание или низкотемпературные гидротермальные изменения ведут к гидратации и переходу стекла в бентонитовые глины. Наконец, более высокотемпературное изменение того же вулканического стекла в условиях низкого давления ведет к кристаллизации цеолитовых минералов.

В настоящем сборнике авторы делают попытку охарактеризовать процесс перехода в ряде обсидиан — перлит — монтмо-

риллонит — цеолит на основании имеющихся литературных материалов и собственных полевых и экспериментальных работ.

В сборник включено девять отдельных статей, из которых в первой дается общий обзор всей проблемы и в известной мере определяются задачи, которые стоят перед ее исследователями. Последующие статьи имеют более частный характер. В работах В. В. и В. Х. Наседкиных совместно с В. И. Панеш разбирается природа воды, входящей в вулканическое стекло и в цеолиты и детально показывается близкий характер связей силикатной постройки воды как в вулканических стеклах, так и в цеолитах, что в известной мере может служить теоретическим обоснованием той легкости перехода стекла в цеолиты, которая отмечается в природе.

В работах В. Х. Наседкиной и В. В. Наседкина, а также В. Г. Гвахария и Т. В. Батишвили рассматривается поведение в тех же условиях синтетических цеолитов. Особый интерес первая из этих работ представляет тем, что в ней особо разбирается случай образования искусственного цеолита за счет вулканического стекла и место этого процесса в общей схеме «разрушения» вулканических стекол.

Последующие работы сборника посвящены описанию отдельных типов природных месторождений цеолитов. Л. А. Соколова описывает редкий случай образования кальциевых цеолитов среди существенно магниальных пород, иллюстрирующий большую устойчивость цеолитов в близповерхностных условиях. В работе В. В. Еремеева описываются цеолиты, возникшие в пустотах эффузивов, а в статье Н. В. Агуреевой описываются условия залегания цеолитов среди шаровых лав. Обе последние работы могут рассматриваться как пример образования цеолитов при одновременном переходе стекла в кристаллические образования хлорофейтово-саладонитового характера. Здесь, как и у Л. А. Соколовой, отчетливо видна различная геохимическая роль кальция и магния в условиях близповерхностной цеолитовой фации метаморфизма.

Авторы надеются, что материалы, приведенные в настоящем сборнике, помогут изучению новых видов уже известного или потенциального минерального сырья.

В. П. Петров

ВУЛКАНИЧЕСКОЕ СТЕКЛО И ЦЕОЛИТООБРАЗОВАНИЕ

Вулканическое стекло, являющееся одним из важнейших широко распространенных компонентов горных пород, до сих пор плохо изучено. Только в последние годы удалось несколько ближе подойти к выявлению природы вулканических стекол и путей их изменения. Выявилось, в частности, что на дневной поверхности вулканическое стекло является достаточно устойчивым и может сохраняться неопределенно долгое время, если оно не подвергается выветриванию. Так, в пределах Казахстана известны совершенно непретерпевшие вторичной кристаллизации палеозойские стекла (комплекс Семей-Тау). Очень широко распространены мезозойские (меловые) и кайнозойские (третичные) стекла.

С большой устойчивостью вулканического стекла в стабильных условиях дневной поверхности сочетается исключительная легкость изменения его в тех случаях, когда условия, в которых находится стекло, изменяются. Сейчас можно, видимо, наметить три основных пути изменения вулканического стекла вблизи дневной поверхности в зависимости от условий, в которых это стекло претерпевает изменение: 1) гидратация с последующей монтмориллонитизацией; 2) цеолитизация, идущая совместно с выделением минералов кремнекислоты или слюдисто-хлоритовых образований, а также кальцита; 3) фельзитизация — переход в мелкозернистый кварц-полевошпатовый агрегат, — девитрификация.

Все эти процессы имеют метаморфический характер и идут в стекловатых породах разного состава. Процессы гидратизации и монтмориллонитизации — процессы низкотемпературные, близповерхностные; видимы, при несколько более высоких температурах идет цеолитовый процесс. В обоих случаях весьма велика роль воды и в особенности термальных вод, связанных с вулканической активностью района в целом. Оба эти процесса слабо освещались в нашей литературе. Третий процесс — фельзитизация — является принципиально иным. Это изменение, идущее на несколько больших глубинах; характерной его особенностью яв-

ляется дегидратация, а не гидратация вещества стекла, как это отмечается в предыдущих случаях. Здесь этот процесс не рассматривается.

ГИДРАТАЦИЯ И МОНТМОРИЛЛОНИТИЗАЦИЯ СТЕКЛА

Гидратация является процессом, идущим в близповерхностных условиях, и, видимо, достаточно медленно. Образующаяся пленка гидратированных стекол является своеобразным панцирем, защищающим негидратизированные участки вулканического стекла. Образующаяся в результате весьма своеобразная структура носит название перлитовой и характерна для относительно древних стекол. Гидратация стекол весьма облегчается (Наседкин, Петров, 1962) воздействием на стекло термальных вод. Известным доказательством этого положения может быть приуроченность перлитовых участков к зонам дробления, краевым частям лавовых потоков и другим легко доступным для растворов участкам. Гидратация стекла ведет к резкому увеличению объема изменения светопреломления и резкому изменению других физических свойств. Практическое использование вулканических стекол в значительной степени связано с изучением природы воды в стеклах и особенностей ее выделения из гидратированного стекла, а также происходящем при этом вспучивании стекла. Весьма интересен тот факт, что гидратированное стекло может быть хорошим адсорбентом и поэтому применяется в качестве «молекулярных сит» (Жданов и др., 1962).

Дальнейшее изменение гидратированного стекла приводит к кристаллизации в его массе монтмориллонита. Интенсивная монтмориллонитизация может при этом привести к замещению стекловатой породы нацело монтмориллонитом. Прекрасным примером такого рода является изучающееся сейчас Саригюхское месторождение в Армянской ССР, в котором за счет пластовой туфовой-лавовой толщи, слагавшейся ранее в основном стекловатыми лавами и туфовыми обломками, образовались щелочные бентониты. Наилучшими качествами обладают глины, образованные за счет сплошных стекловатых лав и туфов. Отдельные сплошные лавовые массивы в вулканогенной толще, однако, сохранились и резко выделяются по своей плотности среди бентонитовых глин (фиг. 1).

Весьма характерно, что в процессе монтмориллонитизации стекла в растворы выделяется избыточная кремнекислота, которая образует в более или менее сохранившихся первичных породах халцедоновые выделения по трещинам, выполняет жеоды и другие пустоты.

Механика монтмориллонитизации вулканического стекла была вскрыта В. В. Наседкиным и К. Ф. Фроловой (Наседкин, 1963), которым удалось сфотографировать начальную стадию



Фиг. 1. Общий вид Сариг'юхского месторождения бентонитов



Фиг. 2. Выделение монтмориллонитовых кристаллов в гидратизированном вулканическом стекле. Месторождение Мухор-Тала, северо-западная часть купола. Увел. 11 000, угольная реплика, фото К. Ф. Фроловой и В. В. Наседкина

монтмориллонитизации гидратизированного стекла. Монтмориллонит в стекле образует вполне отчетливые, хорошо образованные кристаллы, беспорядочно разбросанные в массе стекла (фиг. 2); особенности выделения монтмориллонита на ней видны четко. Видимо, в этой беспорядочности ориентировки монтмориллонитовых кристаллов, возникающих в стекле, и лежит причина выявленной Уивером (1962) возможности отличия вулканогенного монтмориллонита от монтмориллонита, образованного за счет слюд — «слюдяного монтмориллонита». Монтмориллонит, образующийся «по слюде», слагает, как правило, полную псевдоморфозу по слюде с сохранением трехслойной основы слюдяной постройки.

Выделение монтмориллонита из термальных растворов в трещинах эффузивов, в жеодах, в цементе гиалокластитов и среди шлаков и туфов вулканических конусов происходит, видимо, за счет того же вещества вулканического стекла, переносимого этими растворами. Примеров монтмориллонита такого типа можно привести довольно много как для лав Кавказа (Белянкин и Петров, 1945), так и других районов (Иманский шлаковый конус в Приморье и др.; см. Петров, Замуруев, 1960).

ЦЕОЛИТОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ И РОЛЬ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА В ИХ ОБРАЗОВАНИИ

История изучения цеолитов

Цеолиты являются минералом, издавна привлекавшим внимание минералогов. Кристаллы цеолитов — излюбленное украшение минералогических музеев. Выделение цеолитов как минеральной группы было произведено в конце XVIII в. на примере исландских образцов, а также на образцах с о-ва Ферро, Швеции и Германии. Позднее становятся известными замечательные месторождения Чехословакии (Аусиг в Богемии, ныне Усти на Лабе и др.). Из зарубежных месторождений, открытых в нынешнем столетии, следует упомянуть замечательные образцы из трапповых областей Индии (район Бомбея). Эти образцы послужили оригиналом для ряда работ Хей (Heу, 1932—1935).

Отечественные цеолитовые месторождения стали известны еще со времен первых академических экспедиций по России, в XVIII в., однако детальное описание их было проведено только в начале нынешнего столетия А. Е. Ферсманом, серия очерков которого, объединенная под заглавием «Материалы по изучению цеолитов России», была опубликована в трудах Минералогического музея, а потом частично в «Избранных трудах» (Ферсман, 1952).

А. Е. Ферсман наметил ряд областей преимущественного распространения цеолитов. Важнейшие среди них — Урал и Тиман,

где цеолиты встречались относительно редко, но в несколько необычных условиях — в пегматитах и в секущих жилах среди кристаллических пород, затем Забайкалье, Крым, Кавказ и трапповая область Сибири, где цеолиты находятся в обычном для них парагенезисе в жеодах и других пустотах среди эффузивных пород. Наконец, позднее в 20-х годах были найдены цеолиты — продукты изменения щелочных пород. Изумительные по форме и размеру кристаллы натролита описаны из Хибинских тундр.

Дальнейшее изучение цеолитов так или иначе оказалось связанным с работами А. Е. Ферсмана. Цеолиты Крыма и отдельные более или менее случайные образцы из других районов изучал М. Н. Шкабара, а цеолиты Кавказа и Закавказья совместно с А. Е. Ферсманом начал изучать А. А. Твалчрелидзе. Эти исследования были завершены только после смерти обоих ученых, их учеником Г. В. Гвахария (1952). Работы по изучению советских месторождений исландского шпата привели к открытию большого числа цеолитопроявлений в трапповых породах Сибири. В результате появился ряд довольно интересных описаний. К сожалению, систематического изучения цеолитовых месторождений в траппах, их картирования и описания до сих пор нет.

Принципиально новым после работ А. Е. Ферсмана было открытие широкого распространения цеолитов среди осадочных пород. Впервые среди осадочных пород Урала Ренгартен (1950) обнаружила пласты, почти нацело сложенные морденитом. Впоследствии выяснилось, что цеолитсодержащие осадки не представляют большой редкости и были описаны из многих районов Союза; известны они и за рубежом. Заслуживают, в частности, упоминания крайне интересные породы, сложенные почти нацело анальцитом, из отложений юры окрестностей г. Кутаиси. О возможности практического их использования в последнее время шла широкая дискуссия (Дзюценидзе, 1943). Недавно такие породы отмечены в Якутии (Запорожцева и др., 1964).

Существует еще один тип цеолитопроявления — выделение цеолитов в качестве порообразующего минерала в составе различных гипабиссальных интрузивных тел. Наиболее известными породами такого рода являются существенно анальцитомые габброидные породы, известные под названием тешенитов, описанные впервые в пределах Польши и Чехословакии (г. Цешин). Позднее эти породы были встречены во многих других местах, в том числе и на территории Советского Союза.

Оригинальные месторождения тешенитов близ г. Цешина были вновь изучены относительно недавно К. Смуликовским. Из месторождений тешенитов на территории Советского Союза первыми были описаны месторождения на территории Минусинской впадины (Рачковский, 1911). Позднее более подробно были изучены тешениты Закавказья (Белянкин, 1912), где, как потом оказалось (Белянкин, Петров, 1945; Схиртладзе, 1943), они весь-

ма широко распространены. Кроме собственно тешенитов, здесь же встречаются другие цеолитсодержащие гипабиссальные породы (Еремеев, 1940).

Проведенный обзор позволяет наметить следующие генетические типы цеолитовых месторождений: 1) месторождения в эффузивных породах; 2) месторождения в зонах выветривания щелочных пород; 3) выделения цеолитов в жилках и пустотах пегматитов и других кристаллических пород; 4) цеолиты как компоненты осадочных пород; 5) цеолиты как первичный минерал гипабиссальных интрузивных пород.

Новые направления изучения генезиса цеолитов

Основные исследования цеолитов в последние годы касались классического типа цеолитопроявлений и изучения их месторождений в эффузивных породах. Классические представления считают цеолиты типичным поствулканическим минералом. Предполагается, что кристаллы цеолитов, покрывающих стенки газовых пузырей в эффузивных породах, образуются в последние стадии кристаллизации породы за счет газового вещества, выполнявшего пузырь. В случае шаровых лав, где цеолиты и другие связанные с ними минералы выполняют межшаровые пространства, предполагалось, что кристаллизация цеолитов идет сейчас же вслед за извержением лавы под действием морской воды, в которую выливалась лава.

Наиболее основательно возражение против этих взглядов было высказано еще в 1951 г. Уолкером (Walker, 1951). Он указал, что изученное им плато Гаррон в Антриме (Северная Ирландия) слагается вулканогенными толщами, имеющими мощность около 1000 м, и состоит из ряда переслаивающихся слоев лав и туфов. Цеолитовые ассоциации разного состава располагались на плато, как оказалось, вне зависимости от положения в толще отдельных лавовых потоков и в известной степени контролировались следами разломов, секущих всю вулканогенную толщу. Иначе говоря, распределение цеолитов в вулканогенной толще Антрима позволяет уверенно утверждать, что цеолитообразование наложено уже на вполне сформированную вулканогенную толщу.

Следующим этапом наших знаний в области генезиса цеолитов явились работы по изучению активных вулканических областей. Очень важны были данные, полученные новозеландскими специалистами. Еще в 1953 г. Стейнер (Steiner, 1953) при изучении глубоких скважин в области Вайракей, на Северном Острове Новой Зеландии обнаружил цеолиты в качестве одного из минералов-новообразований, возникших при переработке вулканогенных пород термальными водами. В результате действия

гидротерм за счет риолитовых эффузивов и их туфов возникли четыре зоны (сверху вниз):

Первая зона — зона кислотного обесцвечивания. Здесь под действием кислых вод за счет эффузивов образуется опал и каолинит. Для глубин до 25—30 м характерно также образование свободной серной кислоты. Ниже растворы слабокислые или нейтральные, зона прослеживается до глубины 60—80 м; господствующие здесь температуры 50—60° С.

Вторая зона — зона аргиллитизации. Наиболее характерен здесь переход стекла, особенно стекла пемзы и лапилли, в глинистые минералы монтмориллонитового ряда. Зона расположена на глубине 60—170 м; господствующие температуры 100—150° С.

Третья зона — зона цеолитизации. Главный минерал здесь — птилолит, встречаются анальцит и гейландит, они замещают стекло и выполняют пустоты породы; часто встречается вторичный кварц. Глубина зоны 70—200 м, температура 100—150° С.

Четвертая зона — зона фельдшпатизации, для нее характерно образование адуляра, включенного в аргиллитизированное стекло; он замещает вкрапленники или образуется в цементе туфогенного песчаника. Обычен вторичный кварц. Здесь же определен пренит. Стейнер не подчеркивает, но везде отмечает, что во всех случаях в первую очередь имеет место разрушение стекла эффузивных пород.

Очень обстоятельное исследование термальных полей Камчатки было проведено С. И. Набоко (1963). Ее работами в общем была подтверждена схема Стейнера, но глубины распространения зон на Камчатке несколько большие, чем в Вайракее.

Дальнейшее развитие этого направления имеется в работах Кумбса (1963), который разработал представление о существовании специфической «цеолитовой фации метаморфизма» в условиях подъема геотермического градиента, там, где температуры выше 100—150° С сочетаются с очень низкими давлениями.

Весьма существенными особенностями «цеолитовой фации» метаморфизма является то, что стекло здесь оказывается неустойчивым и, как правило, переходит в другие минералы, различные в разных породах. Экспериментальное воспроизведение этого процесса с синтезом за счет вулканического стекла монтмориллонита, гейландита и морденита дано в настоящем сборнике (см. стр. 158).

Весьма интересны данные Э. Э. Сендерова (1965), показавшего, что многие цеолиты, в частности, такой широко распространенный минерал, как морденит, не могут образоваться за счет кремнекислоты кварца. Для его образования необходимо присутствие менее устойчивых форм SiO_2 , в данном случае такая кремнекислота может войти в реакцию за счет разложения неустойчивой фазы — вулканического стекла.

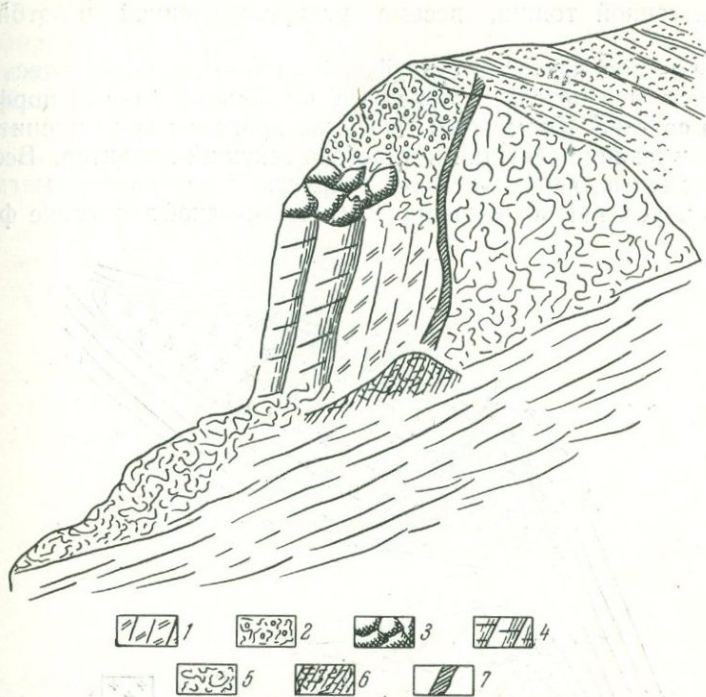
Проявление «цеолитовой фации метаморфизма» в вулканогенных породах

Важнейшим доказательством справедливости представлений Д. С. Кумбса, с нашей точки зрения, является уже подтвержденное положение, что пустоты, встречающиеся в поверхностных лавах, так же, как пустоты в шлаковых накоплениях, пемзах и современных туфах, где стекло сохраняется в своем первоначальном виде, всегда не минерализованы; в них никогда не наблюдается ни цеолитов, ни ассоциирующих с ними минералов. И, наоборот, в вулканогенных толщах, содержащих цеолиты, отсутствует свежее стекло. Оно замещено палагонитом, хлорофентом, слюдисто-хлоритовым веществом и т. д. Совместно с цеолитами в качестве первой генерации выделяются селадонит и близкие к нему минералы, а сама порода приобретает характерный облик палеотипной породы.

Важнейшими доказательствами, которые приводились в пользу связи цеолитов с отдельными лавовыми потоками, являлись, во-первых, зональность распределения ассоциаций цеолитов в отдельных содержащих лаву потоках и, во-вторых, приуроченность цеолитов к шаровым лавам, которые считаются псдводными образованиями.

В качестве примера связи цеолитовой ассоциации, выполняющей пустоты, с местом, занимаемым этой пустотой в теле магматической породы, можно сослаться на два примера, хорошо знакомые автору. Одним из таких примеров может служить известное месторождение цеолитов в окрестностях Тбилиси — Соганлугская осыпь (Смирнов, 1916; Гвахария, 1939; Белянкин, Петров, 1945). Месторождение это приурочено к андезито-базальтовому лакколиту, залегающему среди вулканогенной толщи эоцена в горизонте «запутанного напластования». Лакколит хорошо виден в крупном обрыве, спускающемся к р. Куре (фиг. 3). Все пустоты в лаве минерализованы. В низах лавового тела пустоты с минеральным выполнением крайне редки, на несколько квадратных метров обнажения приходится одна-две жеоды, выполненные халцедоном, или выстланные по стенкам селадонитовым минералом. Андезито-базальт здесь плотный и мало изменен. Цвет породы густо-черный.

Выше, примерно на середине мощности лакколита, порода изменена значительно сильнее. Стекло в ней практически нацело замещено палагонитоподобным веществом, цвет породы серый. Количество жеод здесь гораздо больше, число их достигает нескольких десятков на квадратный метр. Выполнение пустот здесь обычно неполное; образующиеся жеоды наиболее интересны по минеральному выполнению, отмечаются различные в разных местах выделения пренита, датолита, гейландита, десмина, анальцима и т. д.



Фиг. 3. Схема строения андезитового лакколита «Соганлугская осыпь» в окрестностях Тбилиси (зарисовка)

1 — туфогены; 2 — светлый мелкоглыбовый андезит, богатый цеолитовыми жеодами; 3 — крупноглыбовый андезит с крупными цеолитовыми жеодами; 4 — столбчатый свежий андезит с редкими жеодами агата, кварца, хлорита и пр.; 5 — туфогены; 6 — экзоконтактно-пренитизированные туфогены; 7 — жила с аксессуарным датолитом

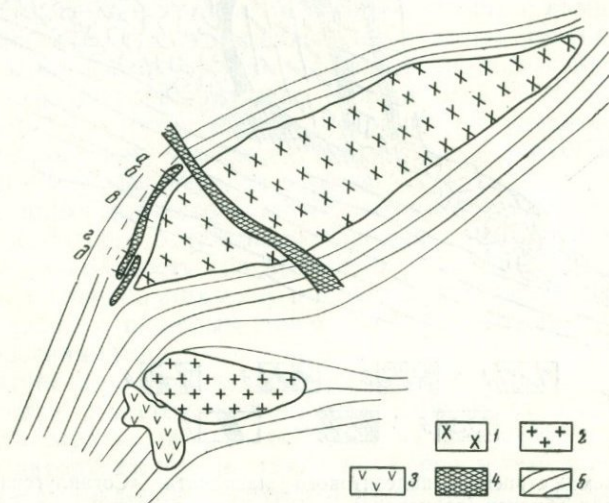
Наконец, в верхней части лакколита порода весьма пориста, число пустот в лаве, выполненных цеолитами, достигает нескольких сотен на квадратный метр поверхности; пустоты обычно выполнены нацело, жеоды с кристаллами редки. В качестве выполняющих минералов отмечены мезолит, сколецит, гейландит, десмин и ломонтит. Цеолитами сложены многочисленные мелкие секущие жилки, они же и замещают породу. Конечно, все выделенные зоны связаны постепенными переходами.

Верхняя граница лакколита видна довольно хорошо. Однако цеолитовые жилки не ограничиваются ею; они проникают в перекрывающие лакколит туфы и изменяют их минералы.

В качестве второго примера можно указать на район месторождений прекрасных музейных образцов цеолитов в окрестностях Ахалцихе в Грузии. Они расположены вблизи устья р. Уравель и селений Минадзе и Охеро. Здесь в крутых обнажениях по рекам Куре и Уравель выходят самые верхи среднеэоценовой

вулканогенной толщи, весьма распространенной в этой области.

Среди мощных пластов туфов и лавовых брекчий здесь различаются два потока, сложенные шаровыми лавами порфиритового состава. Кроме того, здесь же проходят три тешенитовые жилы, имеющие секущий и пластово-секущий характер. Все три жилы, видимо, переходят одна в другую. Соотношение магматических пород района показано на схематической зарисовке фиг. 4.



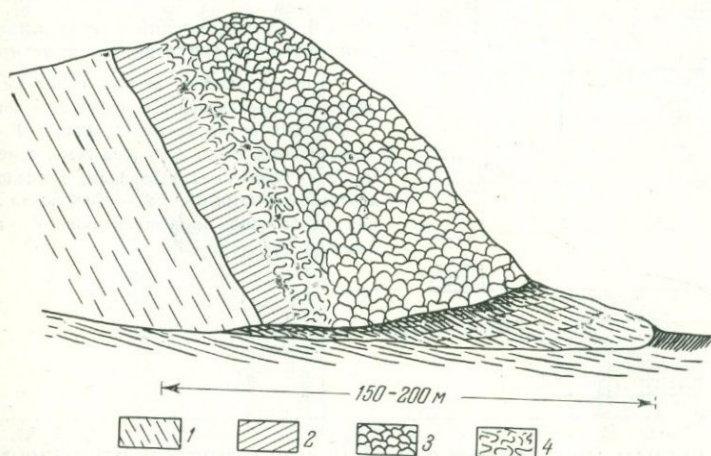
Фиг. 4. Схематическая зарисовка распространения магматических пород близ устья р. Урвель

1 — первый (более молодой) поток шаровой лавы; 2 — второй (более древний) поток шаровой лавы; 3 — поток порфирита с глыбовой отдельностью; 4 — тешенитовые секущие и пластовосекущие тела; 5 — область развития туфогенов; линии показывают примерное простирание; a, d — положение сечений, где проведены обмеры и изучен состав выполнения жеод

Описываемые в литературе образцы цеолитов происходят из межшаровых промежутков шаровых лав или из наиболее крупнопластовосекущей тешенитовой жилы, залегающей почти горизонтально. Жила эта содержит многочисленные газовые пустоты, в которых иногда встречаются замечательные цеолитовые жеоды. Цеолитовые (натролитовые) кристаллы встречаются и в пустотах крупноглыбовых туфов.

Мы уже приводили химический анализ пород этого района и их краткое описание (Белянкин, Петров, 1945). Вряд ли следует здесь повторять это описание, отметим только по отношению к шаровым лавам две их особенности: во-первых, в отличие от описываемых в настоящем сборнике тунгусских пород

(Н. В. Агуреева, см. стр. 105) в шаровых лавах по р. Уравели порфирит со столбчатой отдельностью залегает не в кровле, а в основании потока. Глыбовый порфирит, переходящий выше в столбчатый, образует небольшой прослой мощностью 4—8 м в основании шаровой лавы (фиг. 5). Второй особенностью уральских шаровых лав является полное перерождение всего



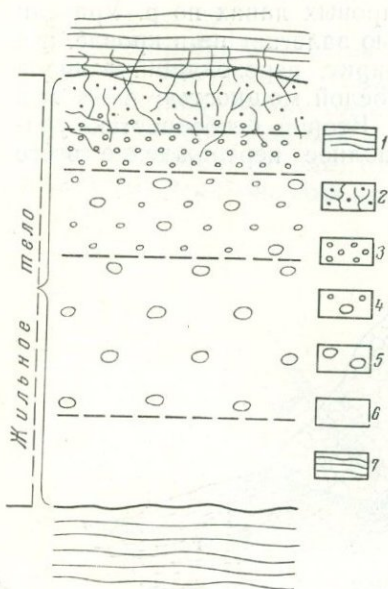
Фиг. 5. Схема распределения форм отдельности в дислоцированном потоке андезита с шаровой отдельностью. Вид с правого берега р. Куры

1 — туфогены; 2 — андезит со столбчатой отдельностью; 3 — андезит с шаровой отдельностью; 4 — наносы

бывшего здесь ранее стекла и переход его в хлоритовое вещество. О том, что и здесь краевые зоны сфероидов и межшаровое пространство ранее были сложены стеклом, можно уверенно предположить по реликтам структуры, отсутствию или очень малому количеству и скелетной форме плагиоклаза, а также по присутствию кристаллов оливина, которого вовсе нет в полностью закристаллизованной породе.

Цеолитовые выделения, часто вместе с окристаллизованным кальцитом, встречаются в центре межшаровых пространств шаровых лав. Как правило, выделения эти несколько индивидуализированы в каждом отдельном случае, но в целом можно видеть, что в северном, более молодом потоке чаще встречаются волокнистые цеолиты и ломонтит, тогда как для жеод из южного, более раннего потока типичны апофиллит, гейландит, морденит, десмин и другие минералы.

Еще более интересным объектом исследований для рассматриваемой темы является пластово-секущая тешенитовая жила. Схематическое строение ее изображено на фиг. 6. В этой жиле, как говорилось, присутствуют многочисленные газовые пузыри



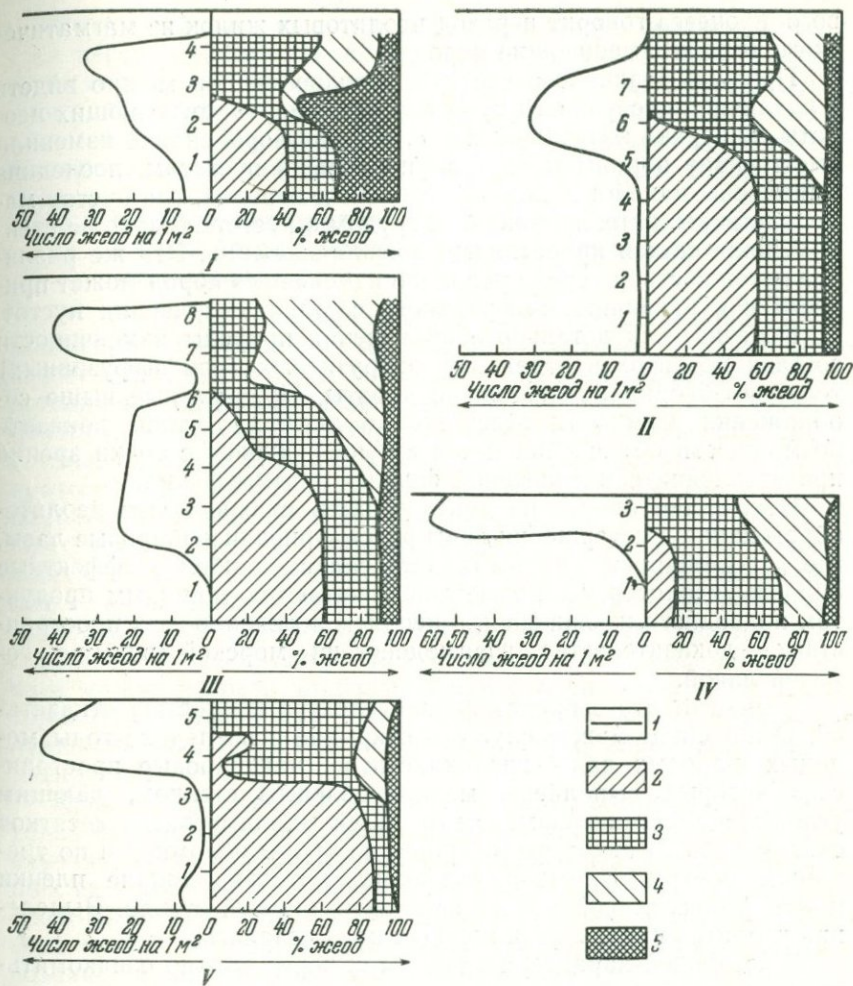
Фиг. 6. Схематический разрез жилы оливинового тешенита вкрест простирания

1 — покрывающие жилу туфогены, близ жилы — позеленевшие породы; 2 — зона гейландитовых и делесситовых жилок; 3 — зона делесситовых жеед; 4 — зона жеед с цеолитами; 5 — зона жеед с кварцем, халцедоном и другими формами SiO_2 ; 6 — зона, почти лишенная цеолитовой минерализации; 7 — подстилающие туфогены

с различным минеральным выполнением, причем отчетливо видно, что в низах жилы преобладают пустоты, выполненные халцедоном, выше их выполняют цеолиты, а на самом верху тешенитовой жилы крупные пустоты отсутствуют, а многочисленные мелкие миндалины выполнены в основном делесситом. Цеолиты же встречаются здесь в основном, выполняя мелкие жилки, секущие тешенит и продолжающиеся во вмещающие туфы.

Для того чтобы количественно изобразить выявленную закономерность, были выбраны пять сечений, пересекающих тешенитовую жилу вкрест простирания (расположение этих сечений показано на плане фиг. 5). Вдоль этих сечений через каждые 0,5 м была отмерена более или менее ровная площадка, на которой проведен подсчет числа всех пустот, имеющих поперечник более 1 см, и определено их минеральное выполнение. Полученные данные, пересчитанные на 1 м^2 , по всем пяти сечениям приведены на фиг. 7.

Несмотря на всю условность проведенных подсчетов (источниками ошибок могут быть неровность подсчетной поверхности, полиминеральность выполнения жеед и т. д.), полученные графики весьма характерны и показывают, что распределение жеед по всей длине жилы (300—400 м) вполне закономерно. Графики в общем подтверждают визуальные наблюдения, конечно, учитывая, что большинство мелких жеед, выполненных делесситом, расположенных в верхних частях тешенитовой жилы, не попадали в подсчет из-за их небольших размеров.



Фиг. 7. Изменение числа жезд и состава их выполнения по вертикальному сечению горизонтальной тешенитовой жилы

1 — общее число жезд; 2 — кварцевые жезды и жезды, выполненные халцедоном; 3 — жезды, выполненные делесситом; 4 — жезды, выполненные морденитом, пгиллолитом; 5 — жезды, выполненные гейландитом и десмином. По вертикали — мощность жилы, в м

Как в тбилисском лакколите, так и в ахалцихских эффузивах и в тешенитовой жиле хорошо видна зависимость минерального выполнения пустоты от ее положения в теле горной породы: тем не менее эта зависимость не может рассматриваться как доказательство несостоятельности представлений Кумбса о наложенности цеолитообразования. В частности, о наложенности цеолито-

вого процесса говорит переход цеолитовых жилок из магматического тела во вмещающие породы.

Причину различного состава выполнения пор можно видеть в различной доступности пустот для растворов, отлагающих цеолиты. В верхах интрузивных тел, где растворы сильно изменили вмещающие породы и создали подходы к пустотам, последние выполнены нацело; в слабо измененных породах, где пустот мало, растворы в них проникают с трудом и пустота только по стенкам покрывается кристаллами новообразований. Это же различие путей раствора среди различно измененных пород может привести и к различию минерального состава выполнения пустот.

Конечно, для детального объяснения природы изменчивости состава цеолитов в отдельных интрузивных (или эффузивных) телах необходимы дальнейшие работы. Приведенные выше соображения изложены здесь только для того, чтобы показать возможность объяснения наблюдаемой картины с точки зрения представлений о «цеолитовой фации» метаморфизма.

В качестве одного из доказательств синхронности цеолитообразования и извержения лавы рассматривались шаровые лавы, где в межшаровых пустотах встречались наиболее эффектные образцы цеолитов. Шаровые лавы считаются типичным продуктом подводного извержения, а цеолиты в межшаровых пространствах — доказательство взаимодействия морской воды с горячей лавой.

Сейчас от этого представления следует полностью отказаться. Основанием может служить открытие в последние годы молодых шаровых лав — гиалокластитов, межшаровые пространства которых выполнены мелкодробленным стеклом, дающим угловатые обломки размером от долей миллиметра до десятков сантиметров. В некоторых случаях по краям обломков и по трещинам внутри обломков развиваются только тонкие пленки монтмориллонитовой глины, явно замещающей стекло. Выделения цеолитов нигде в этих породах не отмечалось.

С детальной характеристикой этих пород можно ознакомиться по описаниям оригинального месторождения в окрестностях сел Вицини в Сицилии (Rittman, 1958), а также по описаниям подобных же образований Приморья (Петров, Замуруева, 1960).

К сожалению, до сих пор нет детальных исследований распределения цеолитов в шаровых лавах по профилю лавового тела. Некоторые данные на этот счет можно получить из помещаемой в настоящем сборнике статьи Н. В. Агуреевой, в которой показано, что шаровая отдельность возникает только в некоторых участках лавового тела, и пустоты между шарами в отношении цеолитообразования практически не отличаются от пустот мандельштейнов, а также сделано заключение об идентичности генезиса как цеолитов мандельштейна, так и цеолитов межшаровых пустот.

Во всех случаях шаровых лав, содержащих цеолиты, отмечается перерождение вулканического стекла, переход его в хлорофит и палагонит и образование селадонитовых (хлоритовых) минералов в краях выполненных цеолитами пустот. Это отмечается как Н. В. Агуреевой для Тунгуски, так и для цеолитосодержащих шаровых лав Кавказа (Белянкин, Петров, 1945).

ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ ВНЕ ВУЛКАНОГЕННЫХ ТОЛЩ В СВЕТЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О «ЦЕОЛИТОВОЙ ФАЦИИ МЕТАМОРФИЗМА»

Выше рассматривались все наиболее характерные условия нахождения цеолитов, причем было показано, что четыре такие генетические группы не связаны прямым образом с вулканоогенными толщами. Наиболее своеобразна принадлежность цеолитов к пороодообразующим минералам гипабиссальных интрузивных пород. Цеолиты в этих породах входят в состав лейкократовой части породы, участвуют в ее структуре, где являются наиболее поздним образованием породы, выделяясь в интерстициях между другими минералами, и отчасти замещают полевые шпаты. Геологическое положение этих пород вполне определенное. Как указывалось, это прежде всего относительно небольшие гипабиссальные образования, что определенным образом часто сказывается на структуре породы, которую в большинстве случаев можно назвать диабазовой или габбро-диабазовой. Территориально тешенитовые тела залегают либо непосредственно в вулканоогенных цеолитизированных толщах, либо в районах их распространения.

Крайне характерны контактные породы, возникающие вокруг таких тешенитовых интрузивов. Зона их часто невелика, но в тех случаях, когда она достаточно ясно выражена, одним из важнейших их компонентов являются различные цеолиты. Весьма интересно (Белянкин, Петров, 1940), что в этих контактах вода является крайне активным компонентом, и в ряде скарновых пород, возникших вокруг тешенитов и тешенитоподобных пород, образуются, кроме цеолитов, такие своеобразные минералы, как ксонотлит и гиббшит (Мариенберг, ныне Марианска гора у г. Усти на Лабе в Чехословакии, Никорцминда в Грузии, Лопоти в Осетии и т. д.). В никорцминдских цеолитовых скарнах отчетливо видно, что на первых этапах контактового процесса (в горячую стадию) кристаллизовались безводные силикаты волластонит, гроссуляр, а позднее (видимо, после некоторого снижения температуры) кристаллизовались близкие к ним водные силикаты, причем ксонотлит нарастает на волластонит, продолжая его кристаллизацию, а гиббшит находится в таких же соотношениях с гранатом.

Описанная картина нам представляется совершенно ясной; интрузии этого типа, будучи гипабиссальными, или внедряются

в породы, находящиеся в условиях «цеолитовой фации метаморфизма», или, вызывая прогрев окружающих пород, создают вокруг себя на поздних этапах кристаллизации именно такие условия.

Гораздо труднее понять условия формирования горизонтов осадочных пород, нацело или в значительной степени сложенных цеолитами.

Для цеолитовых осадков ряда районов, находящихся в районах развития мощных цеолитсодержащих вулканогенных толщ (таковы, например, ломонитовые пласты среди палеогеновых отложений в окрестностях Тбилиси или анальцимсодержащие осадки окрестностей Кутаиси; Твалчрелидзе, Калашникова, 1940; Дзоценидзе, 1943), где виден первоначально содержавшийся туфовый материал и можно предположить их образование в результате изменения в условиях цеолитовой фации метаморфизма.

В других случаях цеолитсодержащие осадки (Ренгартен, 1950; Соловкин, 1945) находятся среди нормальных осадочных пород и для них не указывается каких-либо признаков, говорящих о присутствии первоначального вулканического материала. Не можем мы ожидать здесь и подъема температур, необходимого для создания «цеолитовой фации». С подобной же трудностью встречается исследователь, рассматривая условия образования цеолитов при выветривании нефелина и нефелиновых пород, где также отсутствуют необходимые температуры.

Пониманию этих двух процессов образования цеолитов, как кажется, могут помочь два момента: во-первых, указания М. В. Дорфмана (1962), что цеолитовая зона в коре выветривания нефелиновых сиенитов Хибинских тундр является наиболее низкой во всем разрезе коры выветривания, т. е. она приходится на самые щелочные участки коры выветривания; во-вторых, мы должны сослаться на опытные работы по синтезу цеолитов (Синтетические цеолиты, 1962), показывающие, что с повышением щелочности растворов цеолиты синтезируются при значительно более низких температурах, вплоть до температур, господствующих на дневной поверхности.

Конечно, предположение, что цеолиты осадочных пород и коры выветривания образуются при относительно низких температурах в условиях повышенной щелочности среды, что вытекает из предыдущего рассуждения, может рассматриваться только как рабочая гипотеза; необходимы дальнейшие работы, в особенности по выявлению геохимических и фациальных условий образования цеолитов в осадочных породах.

Не ясна также роль вулканического материала в составе цеолитсодержащих осадков. Тонкий пепловый материал может в водном бассейне отлагаться на весьма больших удалениях от места извержения. В частности, несомненно доказано образова-

ние монтмориллонитовых глин морских бассейнов за счет пережаривания в морской среде вулканического пеплового материала; не будет ли в цеолитовых толщах чего-либо подобного? Между образованием зоны бентонитовых глин и цеолитовой зоны в условиях воздействия гидротерм на вулканогенные осадки и образованием морских осадочных бентонитовых глин и морских осадочных цеолитов хотелось бы видеть известную аналогию.

Формирование цеолитов в рудных жилах кристаллических пород среди ультрабазитов (как это описано в работе Л. А. Соколовой) и в пегматитовых жилах, видимо, говорит о кристаллизации этих минералов в гипабиссальных условиях; цеолит является здесь одним из последних минералов, и нет каких-либо данных, противоречащих высказанному предположению о «цеолитовой фации». Весьма интересна часто указываемая приуроченность к тем же полостям и еще одного поверхностного минерала — «бурой глинки»; наличие такой глинки может служить указанием на то, что формирование минерального выполнения пустот (в частности, в пегматитовых жилах) не всегда заканчивается на больших глубинах.

ВЫВОДЫ

В итоге проведенного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Представление о том, что цеолиты являются поствулканическими минералами, может быть принято только в самом общем виде.

2. Обычная приуроченность цеолитовых минералов к древним вулканогенным толщам обуславливается тремя моментами: а) большой легкостью, с которой в вулканогенных областях осуществляются условия «цеолитовой фации метаморфизма» — умеренно высоких температур, при низких давлениях и при обилии воды; б) присутствием в вулканогенных толщах больших количеств вулканического стекла — минерального компонента, весьма неустойчивого в условиях «цеолитовой фации»; близость характера структурных связей воды и кремнекислоты в стекле и цеолитах и метастабильность стекла также облегчают переход вещества стекла в новые минералы, в том числе и в цеолиты; в) наличием в вулканогенных толщах большого количества пустот, служащих «кристаллизаторами» для цеолитов.

3. Цеолиты являются типоморфным минералом, формирующимся при низких давлениях и при большом избытке воды; в отличие от глин для образования цеолитов благоприятны умеренно высокая температура (порядок 100—300° С) и присутствие больших количеств щелочей. При избытке щелочей температура кристаллизации у цеолитов может резко снижаться.

4. Цеолитообразование весьма чувствительно к небольшим изменениям температуры и концентрации в каждом отдельном

«кристаллизаторе». Эта особенность процесса может служить объяснением иногда наблюдающегося зонального расположения цеолитов в лавовом потоке и различия цеолитового выполнения в соседних жеодах (пустотах, миндалинах и т. д.).

5. Переход вулканического стекла в кристаллические минералы контролируется условиями, в которых он происходит. Избыток воды ведет к вторичной гидратации стекла («перлитизации обсидиана»); гидратированное стекло в условиях низких температур и давлений переходит в дальнейшем в монтмориллоновую глину, а в условиях умеренно высоких температур — в хлоритово-слюдистое вещество и в цеолит.

ЛИТЕРАТУРА

- Беликов Б. П. К петрографии тешенитовых пород района Кутаиси (Грузия).— В сб. «Академику Д. С. Белянкину». Изд-во АН СССР, 1945.
- Белянкин Д. С. Тешенит из Курсеби.— Изв. СПб. Полит. ин-та, 1912, 17. Избр. труды, 1958, т. II, стр. 725.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Гибшит в Грузии.— Докл. АН СССР, 1939, 24, № 4; Избр. труды акад. Д. С. Белянкина, 1958, т. II, стр. 279.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Тешенито-камptonито-мончикитовые интрузии окрестностей г. Ахалцихе.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1940, вып. 21; Избр. труды акад. Д. С. Белянкина, 1958, т. II, стр. 741.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Группа гроссуляроидов.— Amer. Min. 1941, 26, № 7; Избр. труды акад. Д. С. Белянкина, 1958, т. II, стр. 294.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Петрография Грузии. Изд-во АН СССР, 1945.
- Гвахария Г. В. Датолит из Соганлугской осыпи в окрестностях Тбилиси.— Докл. АН СССР, 1939, 24, № 2.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Тбилиси, 1952.
- Дзоценидзе Г. С. Анальцим осадочного происхождения из батских углистых сланцев окрестностей г. Кутаиси.— Сообщение АН Груз. ССР, 1943, № 10.
- Дорфман М. В. Минералогия пегматитов и зон выветривания из ийолитуртитов горы Юкспор, Хибинского массива Изд-во АН СССР, 1962.
- Еремеев В. П. Петрографическое исследование цеолитового габбро у района сел. Гвердзинети.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1940, вып. 36.
- Жданов С. П., Ястребова Л. С., Кромальди Е. В. Пористые стекла — молекулярные сита.— В сб. «Синтетические цеолиты». Изд-во АН СССР, 1962.
- Запорожцева А. С., Вишневецкая Г. Н., Глушанский П. И. Цеолиты меловых отложений севера Якутии.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 2.
- Кумбс Д. С. Минеральные фации низких ступеней метаморфизма в Новой Зеландии.— Труды XXI Межд. геол. конгр. 1963.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Наседкин В. В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1963, вып. 98.
- Наседкин В. В., Петров В. П. Экспериментальное получение перлитовой структуры.— Докл. АН СССР, 1962, 146, № 2.
- Петров В. П., Замуруева М. Г. О стекловатых шаровых лавах р. Левая Лефу на Дальнем Востоке.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 11.

- Рачковский И. П. Über die Alkali gesteine aus dem Südwesten des Gouvernment Jenisseisk.— Труды Геол. музея Академии наук, 1911.
- Ренгартен Н. В. Ломонит и анальцит нижнеюрских отложений на Северном Кавказе.— Докл. АН СССР, 1950, 70, № 3.
- Сендеров Э. Э. Особенности условий образования цеолитов.— Сб. «Геохим. исследования в области повышенных давлений и температур». Изд-во «Наука», 1965.
- Синтетические цеолиты. Изд-во АН СССР, 1962.
- Смирнов Г. М. Эффузивные породы Телетского хребта около Тифлиса.— Изв. Кавказск. отд. Русск. геогр. об-ва, 1916, вып. 24, № 3.
- Соловкин А. Н. Анальцимовые породы на Малом Кавказе (Азерб. ССР).— Докл. АН СССР, 1945, 9, № 1.
- Схиртладзе Н. И. Тешенитовая формация Западной Грузии.— Труды Геол. ин-та АН Груз. ССР, серия мин.-петрогр., 1943, № 1.
- Твалчредидзе А. А., Калашникова Е. Д. Цеолитовые породы окрестностей Тбилиси и возможность их техн. использования.— Сообщение Груз. филиала АН СССР, 1940, 1, № 1.
- Уивер Ч. Е. Эффект и геологическое значение «фиксации» калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканогенного материала.— В сб. «Вопросы минералогии глин». ИЛ, 1962.
- Ферсман А. Е. Цеолиты России и их минералогия.— Избр. труды, т. 1; Изд-во АН СССР, 1952, стр. 565—702.
- Hey M. Studies on the zeolites.— Min. Mag., 1932—1935, No 137, 139, 140, 143, 144, 145, 150, 152.
- Rittman A. Il Meccanismo di formazione delle lave a pillows e dei cosiddetti tufi palagonitici.— Boll. Acc. Gioenia Sci. Nat. in Catania, 1958, Ser. IV.
- Steiner A. Hydrothermal rock alteration at Wairakei, New Zealand.— Econ Geol. 1953, 48, № 1.
- Walker G. The amygdale minerals in the tertiary lavas of Ireland.— Min. Mag. 1951, 29, No 215

ГИДРОКСИЛ И ВОДА В НЕКОТОРЫХ РАЗНОВИДНОСТЯХ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Присутствие различных сочетаний ОН-группировок в стеклообразном веществе доказано многими исследователями. Моулсон и Робертс показали присутствие гидроксила и воды в кварцевом стекле (Moulson, Roberts, 1960), Гаррисон — в литиево-силикатном (Harrison, 1947), Шольц — в щелочно-силикатном (Scholze, 1959), Келлер и Пикетт — в природном многокомпонентном перлите из Аризоны (Keller, Pikett, 1954) и т. д. На основании обобщения литературных данных можно сделать вывод, что в стеклообразном веществе могут присутствовать два основных типа ОН-соединений: гидроксил и вода. Гидроксил может образовывать свободные и водородносвязанные группы ОН и входить в структуру стекла с разрывом связи Si—O. Вода, по-видимому, занимает свободное пространство между ради-

Таблица 1

Состав искусственных стекол

Образец	Состав шихты, г						Состав	
	кварцевый песок	глинозем	сода	поташ	окись Са	окись Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Кварцевое стекло	—	—	—	—	—	—	—	—
ИС-1	430	—	136	—	—	—	85	—
ИС-2	430	—	—	112	—	—	85	—
ИС-2-160 *	—	—	—	—	—	—	—	—
ИС-2-200 **	—	—	—	—	—	—	—	—
ИС-6	303	—	181,3	—	—	142,8	60	—
ИС-7	278	127	—	—	—	142,8	55	25
ИС-11	303	—	90,6	75	—	142,8	60	—
ИС-12	303	—	90,6	—	90,4	142,8	60	—

* Стекло состава ИС-2 после дополнительной гидратации в автоклаве.

** То же.

калами типа SiO_4 или Al_2SiO_4 . С каркасом стекла она связана слабыми водородными связями.

Авторы исследовали более 20 образцов стекла различного состава. Одни из них были приготовлены в лаборатории, другие — формировались в природных условиях в процессе вулканических извержений. Основная цель работы — рассмотрение особенности вхождения воды в стеклообразное вещество в зависимости от его состава и условий образований. Все исследованные образцы могут быть разделены на четыре группы: искусственные стекла простого состава; многокомпонентные искусственные стекла, по составу аналогичные различным типам горных пород; природные вулканические стекла (перлиты и обсидианы); вспученные при обжиге перлиты и обсидианы.

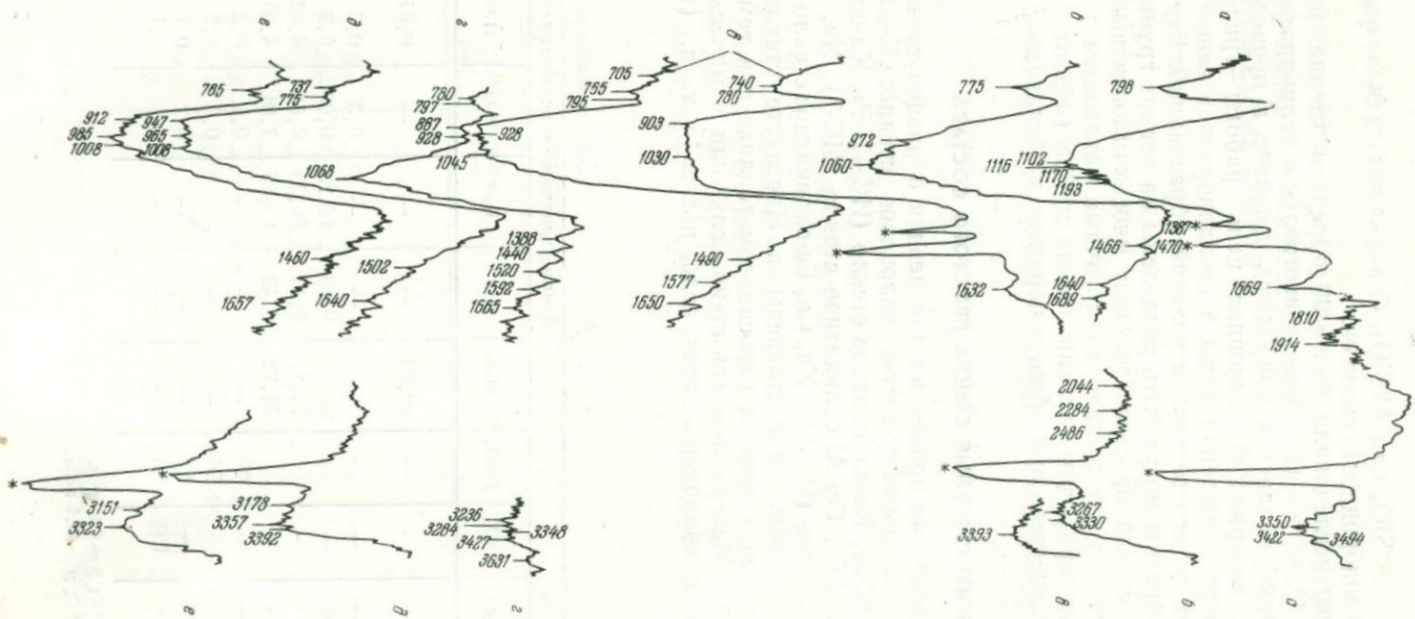
ИСКУССТВЕННЫЕ СТЕКЛА ПРОСТОГО СОСТАВА

Описание приведено для девяти образцов стекла в следующей последовательности: кварцевое стекло; К-силикатное стекло (ИС-2), Na-силикатное стекло (ИС-1), Fe, Na-силикатное стекло (ИС-6), Fe, Al-силикатное стекло (ИС-7), Na, K, Fe-силикатное стекло (ИС-11), Na, Ca, Fe-силикатное стекло (ИС-12). Все образцы были приготовлены в Институте стекла. Варка производилась в печи на керосиновом топливе при температуре $1400\text{--}1500^\circ$. Материалом для стекол служили химически чистые компоненты: кварцевый песок, сода, поташ и т. д. (табл. 1).

шихты, мол. %				Данные химического анализа, вес %					
Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	сумма
—	—	—	—	99,03	—	—	—	0,97	100,00
15	—	—	—	—	—	—	0,3	0,3	—
—	15	—	—	85	0,18	14,23	0,00	0,20	99,61
—	—	—	—	75,41	0,17	11,65	6,64	6,02	99,89
—	—	—	—	76,72	0,42	10,45	7,01	4,90	99,50
20	—	—	20	—	—	—	0,1	0,2	—
—	—	—	20	—	—	—	0,0	0,3	—
10	10	—	20	—	—	—	0,2	0,1	—
10	—	10	20	—	—	—	0,1	0,1	—

Температура 160°C ; $p = 6,1$ атм.

Температура 200°C ; $p = 15,4$ атм.



Вода в шихту не вводилась. Варка стекла производилась при атмосферном давлении. Однако во всех стеклах было обнаружено некоторое количество воды (от 0,2 до 0,6%). Очевидно, имело место поглощение воды расплавом из атмосферы. Исследования образцов на ИК-спектрографе подтвердили присутствие воды во всех указанных разновидностях стеклообразного вещества. Образцы ИС-1, ИС-6, ИС-7, ИС-11, ИС-12 и кварцевое стекло исследовались на спектрографе ИКС-14, образцы ИС-2, ИС-2-160, ИС-2-200 — на спектрографе UR-10. Съемка ИК-спектров на приборе ИКС-14 производилась с призмами LiF и NaCl на приборе UR-10 — с призмами KBr, NaCl и LiF. Препарат приготавливался двумя методами: а) методом вазелиновой пасты; б) методом суспензии. В первом случае стекло растиралось в вазелиновом масле. Полученная таким образом паста помещалась на пластинку KBr. Суспензия приготавливалась следующим образом. Материал растирался под слоем изобутилового спирта. Капля суспензии наносилась на пластинку KBr. Затем образец выдерживался в течение некоторого времени при температуре 100—110° С. После испарения спирта на пластинке оставалась тонкая пленка пылевидного материала. Указанная процедура повторялась до тех пор, пока не образовывался слой вещества достаточной плотности.

Кварцевое стекло бесцветное, прозрачное; показатель преломления $1,458 \pm 0,001$. Спектральным анализом установлено, что содержание SiO_2 равно 99,00%. Содержание воды, определенной методом Пенфельда, 0,97%. В виде незначительной примеси (сотые доли процента) присутствует Al_2O_3 . Для спектра кварцевого стекла характерны следующие полосы адсорбции: 3350, 3422 около 3494 см^{-1} — в области валентных колебаний связи O—H; 1669 см^{-1} — в области деформационных колебаний (фиг. 1, а). Полоса 1810 см^{-1} нами не индцирована. Область проявления деформационных колебаний гидроксила перекрыта двумя широкими полосами, характерными для масла.

Фиг. 1. ИК-спектры поглощения силикатных стекол. Сняты на спектрографе ИКС-14. Косыми крестиками отмечены полосы поглощения вазелинового масла а — спектр кварцевого стекла, препарат приготовлен методом пасты; б — спектр Na-силикатного стекла (обр. ИС-1), область частот разрешающей способности призмы NaCl исследовалась в препарате, приготовленном методом суспензии, для призмы LiF использовался препарат в виде вазелиновой пасты; в — спектры Fe, Na-силикатного стекла (обр. ИС-6), верхние спектры сняты с вазелиновым маслом, для получения нижнего спектра (область разрешающей способности призмы NaCl) использовался препарат, приготовленный методом суспензии; г — спектр Fe — алюмосиликатного стекла (обр. ИС-7), в диапазоне частот от 700 до 1800 см^{-1} (призма NaCl) для съемки применялся препарат, полученный методом суспензии; от 2300 до 4200 см^{-1} (призма LiF) — методом вазелиновой пасты; д — спектр K, Na, Fe-силикатного стекла (ИС-11), методика съемки аналогична в предыдущем случае; е — спектр Na, Ca, Fe-силикатного стекла (обр. ИС-12), методика съемки та же, что и в предыдущем случае

Натриево-силикатное стекло (ИС-1) бесцветное, прозрачное, показатель преломления $1,480 \pm 0,001$, содержание воды 0,6%. На ИК-спектре (фиг. 1, б) наблюдаются следующие максимумы: в области деформационных колебаний — 1466, 1640, 1689 см^{-1} ; в области валентных колебаний — 3267, 3330 см^{-1} .

Калиево-силикатное стекло, группа образцов ИС-2; в данную группу включены образцы ИС-2, ИС-2-80, ИС-2-120, ИС-2-160, ИС-2-200. Образец ИС-2 представляет бинарное стекло с незначительным содержанием воды, ИС-2-80, ИС-2-120, ИС-2-160, ИС-2-200 относятся к гидратированным разновидностям. Гидратация производилась в автоклаве при температурах 80, 120, 160 и 200°С. Названным температурам соответствуют давления 0,46; 1,96; 6,1 и 15,4 атм. Исходный образец (ИС-2) — гомогенное прозрачное стекло с характерной голубоватой опалесценцией, показатель преломления $1,475 \pm 0,002$. В процессе гидратации стекло насыщалось водой. После гидратации при температуре 160°С (время 3 час) в стекле оказалось 12,66% воды. Примерно это же количество воды (11,91%, время 3 час) определено в стекле, гидратированном при температуре 200°С (табл. 1). В образцах ИС-2-80 и ИС-2-120 содержание воды не определялось. Однако, судя по изменению светопреломления стекла, оно значительно превышало количество воды в исходном материале. Ниже приводится характеристика образцов гидратированного стекла. Гидратации подвергался тонко-раздробленный материал с размером обломков 0,2—0,3 мм.

Обр. ИС-2-80 — по краю обломка наблюдается каемка гидратированного стекла. Показатель преломления стекла каемки ниже, чем в исходном образце (табл. 2). Толщина каемки 0,08 мм. Признаков плавления стекла не наблюдается.

Обр. ИС-2-120 — под микроскопом видно, что обломок приобрел зональное строение, обусловленное серией концентрических каемок толщиной 0,04 мм. Показатель преломления стекла внешней каемки 1,457, внутреннего ядра 1,468. По краям обломков появилась система концентрически параллельных трещин. Края обломков оплавлены.

Обр. ИС-2-160 — обломки сохранили стеклообразное состояние, оптически изотропны, имеют пористую текстуру. Поры распределены равномерно по всей площади обломка. Показатель преломления во всех частях обломка примерно одинаков. Изменение значений показателей преломления приведено в табл. 2.

Обр. ИС-2-200. Форма обломков неправильная. Поры концентрируются главным образом в центральной части. Размер пор 4—20 мк. Показатель преломления стекла 1,451. По периферии многих обломков наблюдается каемка бесцветного изотропного пластичного вещества, внешне напоминающего кремневую кислоту. При высыхании в атмосферных условиях оно обнаруживает сильные вяжущие свойства.

Таблица 2

Изменение светопреломления бинарного стекла в процессе гидратации

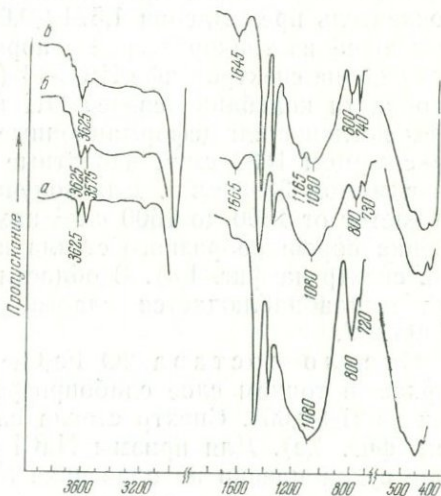
Образец	ИС-2-80	ИС-2-120	ИС-2-160	ИС-2-200
Температура гидратации	80	120	160	200
Показатель преломления	1,473	1,460*	1,455	1,451

* В таблице приведен средний показатель преломления из ряда определений в центральной и краевой частях обломка.

Приведенные результаты опытов свидетельствуют о том, что в присутствии воды бинарное стекло оказалось весьма легкоплавким. Следы плавления первичного стекла были заметны при температуре 120°С. При температуре 160 и 200°С стекло насыщалось водой в пластичном состоянии. Химический состав водных стекол, образовавшихся в процессе гидратации бинарного стекла при температуре 160 и 200°С, представлен в табл. 1. По мере насыщения стекла водой показатель преломления стеклообразного вещества понижался (табл. 2).

Фиг. 2. Инфракрасные спектры калиево-силикатного стекла

a — спектр исходного образца;
б — спектр гидратированного стекла (режим гидратации, температура 120°С, давление 1,96 атм, время 4 час);
в — то же, температура 160°, давление 6,1 атм, время 3 час



Образцы ИС-2, ИС-2-120 и ИС-2-160 были исследованы на спектрографе UR-10 (Наседкин и др., 1966). Некоторые результаты этих исследований повторены нами в данной статье (фиг. 2). Для исходного образца (ИС-2) в области деформационных колебаний ОН-групп наблюдается одна слабая полоса 1660 см⁻¹. В области валентных колебаний выделяются макси-

мумы: 3180, 3380, 3575, 3625 см^{-1} . Обр. ИС-2-120 характеризуется четким максимумом в области деформационных колебаний молекулярной воды ($\delta_{\text{ОН}}$ 1665 см^{-1}). Валентные колебания связей О—Н характеризуются полосами: 3190, 3420, 3575 и 3625 см^{-1} . На спектре образца ИС-2-160 (фиг. 2, в) наблюдается смещение полосы деформационных колебаний ОН в группах H_2O в сторону меньших частот ($\delta_{\text{ОН}}$ 1645). Максимумы валентных колебаний: 3200, 3430, 3625 см^{-1} .

Анализ спектров показывает следующее. Наблюдается последовательное увеличение интенсивности полосы 1645—1665 см^{-1} и некоторое смещение ее в область меньших частот. В области 700—800 см^{-1} по мере возрастания в стекле содержания воды также наблюдаются изменения. Происходит последовательное усиление интенсивности максимума 720 см^{-1} и смещение его в сторону больших частот (740 см^{-1}). Усиление данного максимума мы связываем с возрастанием роли гидроксила в стекле. В области валентных колебаний связи О—Н этот процесс проявляется в увеличении интенсивности полосы 3625 см^{-1} , которая в конце концов полностью перекрывает полосу 3575 см^{-1} (сравни фиг. 2, а и 2, в).

Стекло состава $20 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 60 \text{ SiO}_2$ (ИС-6) черное (макроскопически), в шлифе коричневое с характерным стеклянным блеском. Кристаллические включения отсутствуют. Показатель преломления $1,574 \pm 0,001$. Препарат в виде пасты, состоящей из тонкорастертого порошка и вазелинового масла был снят на спектрографе ИКС-14 (см. фиг. 1, в верхний спектр). В области колебания связей ОН наблюдаются следующие полосы поглощения: деформационные колебания характеризуются максимумом 1632 см^{-1} ; валентные колебания одним широким максимумом 3393 см^{-1} . Для получения информации о диапазоне частот от 1300 до 1500 см^{-1} нами была исследована тонкая пленка порошкообразного стекла на пластинке NaCl (см. нижний спектр на фиг. 1, в). В области деформационных колебаний гидроксила наблюдается слабый максимум, соответствующий 1490 см^{-1} .

Стекло состава $20 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ SiO}_2$ (ИС-7) черное, в тонком слое слабопрозрачное. Показатель преломления $1,621 \pm 0,001$. Спектр стекла снят на спектрографе ИКС-14 (см. фиг. 1, з). Для призмы NaCl препарат приготавливался в виде сухой пленки на пластинке NaCl , для LiF —в виде масляной пасты. Полосы деформационных колебаний группы ОН: 1440, 1592, 1665 см^{-1} ; полосы валентных колебаний: 3236, 3284, 3348, 3427, 3631. Спектры свидетельствуют о присутствии гидроксила ($\delta_{\text{ОН}}$ 1440 см^{-1}) и молекулярной воды ($\delta_{\text{ОН}}$ 1665 см^{-1}). Наличие пяти полос в диапазоне валентных колебаний говорит о присутствии групп OH_n с различной длиной связи О—Н. Изменение длины связи между кислородом и водородом вызвано

присутствием OH и H_2O , с одной стороны, а также взаимодействием водорода воды или гидроксила с кислородом других молекул OH , или алюмо-кремнекислородных группировок каркаса — с другой.

Стекло состава $10 \text{Na}_2\text{O} \cdot 10 \text{K}_2\text{O} \cdot 20 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ (ИС-11) черное, прозрачное в тонких сколах. Показатель преломления $1,620 \pm 0,001$. Образец снят на спектрографе ИСК-14 (см. фиг. 1, δ). Полосы, определяющиеся колебаниями OH групп: 1640 (δ_{OH}), 3178, 3357, 3392 (ν_{OH}).

Стекло состава $10 \text{CaO} \cdot 10 \text{Na}_2\text{O} \cdot 20 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{SiO}_2$ (ИС-12). В пластинке толщиной 0,5 см черное, в шлифе прозрачное, окрашено в коричневый цвет. Показатель преломления $1,615 \pm \pm 0,001$. Область деформационных колебаний OH -групп характеризуется наличием двух полос: 1460 и 1657 см^{-1} . В области валентных колебаний наблюдается один глубокий максимум 3323 см^{-1} .

Краткое обобщение. Исследование ряда разновидностей технического стекла показало присутствие в стеклообразном веществе воды и гидроксила. Частоты полос поглощения OH -группировок всех названных разновидностей стекла представлены в табл. 3. Во всех отмеченных образцах (за исключением серии образцов ИС-2-80÷200) вода, по-видимому, попала в стекло в процессе его варки. В тех случаях, когда мы имели возможность наблюдать область частот от 700 до 1700 см^{-1} , было отмечено присутствие воды (δ_{OH} 1620—1670 см^{-1}) и гидроксила ($\delta_{\text{OH}} = 720$ —740; 1460 см^{-1}).

Анализ частот, характеризующих область валентных колебаний (3100—3660 см^{-1}), свидетельствует о неоднородности молекул H_2O и OH . Точное отнесение какой-либо полосы из этой области к колебаниям OH в группах воды или гидроксила на данной стадии исследования сделано быть не может. Исключение, по-видимому, составляет гидроксил, деформационные колебания которого проявляются в диапазоне 720—740 см^{-1} . Параллельное возрастание интенсивности поглощения полос 720 и 3625 см^{-1} по мере насыщения стекла водой позволяет отнести максимум 3625 см^{-1} за счет колебания связей O—H в гидроксильной группе (см. фиг. 2). Так как вода входит в пластичное стекло и показатель преломления при этом уменьшается, то можно предположить, что OH разрывает связи между кремнекислородными группировками. Прочно связанный гидроксил присутствует и в стекле состава $20 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 55 \text{SiO}_2$ (полоса 3631 см^{-1}). Максимум 1440—1466 см^{-1} , по-видимому, характеризует свободный гидроксил или гидроксил со слабой водородной связью. Кроме гидроксильных групп, в стекле присутствует вода (интервал от 1592 до 1670 см^{-1}).

В большинстве исследованных разновидностей стекла (см. табл. 3; обр. кварцевого стекла, ИС-2, ИС-1, ИС-6, ИС-11, ИС-12)

Таблица 3

Частота валентных и деформационных колебаний ОН в соединениях типа ОН и Н₂О

Образец	Валентные колебания, см ⁻¹				Деформационные колебания, см ⁻¹		
Кварцевое стекло	3350	3422	3494		1810 (?)		1669
ИС-2	3180	3400	3575	3625	1650		720
ИС-2-120	3190	3420	3575	3625	1660		730
ИС-2-160	3190	3400		3640	1670		740
ИС-1		3267	3330		1640	1466	
ИС-6				3393	1632		
ИС-7	3236	3284	3348	3427	3631	1665	1592 1440
ИС-11	3178	3357	3392				1640
ИС-12	3151	3323			1657		1460

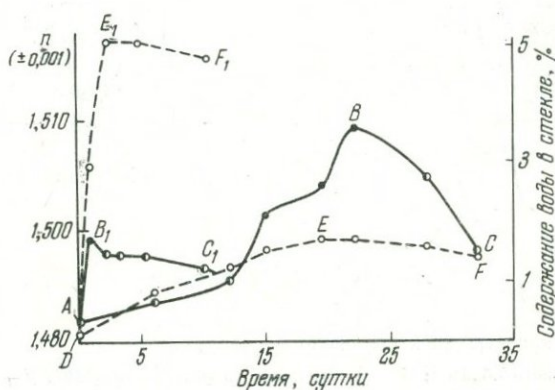
присутствует один тип молекулярной воды. Исключение составляет обр. ИС-7, для которого в диапазоне от 1592 до 1665 см⁻¹ характерны две полосы, а именно, 1592 и 1665 см⁻¹. На этом основании можно предположить, что в Fe-алюмосиликатном стекле, кроме гидроксила ($\delta_{\text{ОН}}$ 1440 см⁻¹), присутствуют два типа молекулярной воды. Валентные колебания О—Н связи проявляются в интервале от 3100 до 3580 см⁻¹. В том случае, когда присутствует один тип воды (что устанавливается по деформационным колебаниям), наличие ряда полос поглощения в области валентных колебаний свидетельствует об изменении длины связи ОН. Изменение длины между О и Н может быть вызвано влиянием водородной связи. Значит в стекле присутствуют не только свободные группы Н₂О и ОН, но и водородносвязанные группы Н₂О и ОН. Ранее аналогичная картина была установлена в перлите Аризоны (Keller, Pickett, 1954).

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ИСКУССТВЕННЫЕ СТЕКЛА, ПО СОСТАВУ АНАЛОГИЧНЫЕ РАЗЛИЧНЫМ ТИПАМ ГОРНЫХ ПОРОД

Многокомпонентные стекла были получены из образцов природных горных пород. В частности, липаритовое стекло приготовлено путем переплавления и последующей закалки липарита из Мухор-Талинского перлитового месторождения (Забайкалье), андезито-базальтовое — из природного шлака горы Зиарт (южный склон горы Арагац, Армения) и фонолитовое — из нефелинового сиенита Памбакского хребта (Армения). Варка

стекла производилась в условиях, аналогичных описанным (см. стр. 27). Все полученные образцы стеклообразных пород содержали некоторое количество воды (0,2—0,3%). Однако при обжиге в температурном интервале от 1100 до 1200°С вспучивания стекла не происходило. Далее образцы кислого, базальтового и фонолитового стекол насыщались водой в твердом состоянии при температуре 240°С ($p = 26 \text{ атм}$). Аналогичные опыты производились и ранее. В частности, сотрудниками Института строительных материалов (Мануйлова и др., 1962) насыщался водой предварительно обезвоженный перлит Мухор-Талинского месторождения. Одним из авторов данной работы совместно с В. П. Петровым была осуществлена гидратация липаритового стекла при температуре 200°С и давлении 15,4 атм (Наседкин, Петров, 1962).

Гидратация кислого стекла¹. Особенности гидратации стекла данного состава при температуре 200°С и давлении 15,4 атм были показаны в работе В. В. Наседкина и др. (1966). На фиг. 3 воспроизведена кривая изменения светопреломления стекла в зависимости от длительности гидратации и содержания воды.



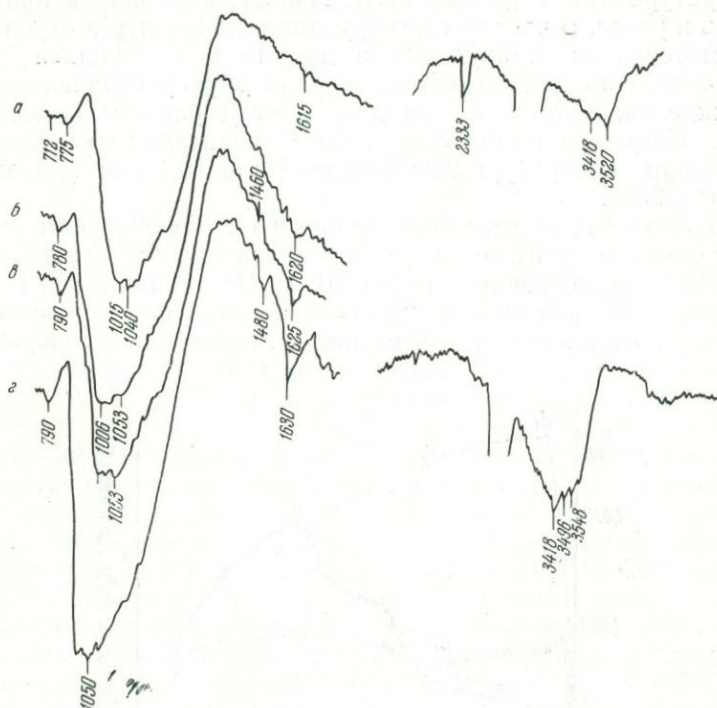
Фиг. 3. Зависимость физических свойств стекла от содержания воды и времени гидратации

АВС, АВ₁С₁ — изменение оптических свойств; светлые кружочки — изотропное стекло; черные — анизотропное частично зачерненное — переходные разновидности; ДЕФ, ДЕ₁Ф₁ — изменение содержания воды

Гидратация липаритового стекла проводилась при температуре 240°С и давлении 26 атм в течение 245 час. Сравнение кривых изменения n по мере насыщения стекла водой при температурах 200 и 240°С показывает (фиг. 3), что при высокотемпературной гидратации максимальная величина показателя пре-

¹ Химический состав стекла представлен в табл. 5.

ломления (1,498 на AB_1C_1 вместо 1,518 на кривой ABC) была достигнута через 12 час, после начала опыта, при этом стекло поглотило 3% воды, т. е. значительно больше, чем при гидратации в низкотемпературных условиях. Дальнейшая гидратация приводит к плавному уменьшению показателя преломления и наименьшие значения его в обоих случаях примерно одинаковы.



Фиг. 4. Инфракрасные спектры кислого стекла

a — спектр исходного образца; *b* — то же, после гидратации ($t = 240^\circ$, $p = 26$ атм, время 56 час); *v* — то же, время 135 час; *g* — то же, время 245 час.

ИК-спектры, снятые с образцов на различных стадиях высокотемпературной гидратации, приведены на фиг. 4. О частотах полос, поглощения, связанных с колебаниями ОН, можно судить на основании данных в табл. 4.

На первой стадии гидратации стекло поглощает главным образом молекулярную воду. Об этом свидетельствует последовательное увеличение интенсивности полосы $1620-1630\text{ см}^{-1}$. Гидроксила, по-видимому, пока немного, однако его роль в процессе гидратации также возрастает. Гидратация стекла в течение 245 час приводит к резкому возрастанию значения гидроксила (четкий максимум 1480 см^{-1}). Последовательное увеличе-

Таблица 4

Частота валентных и деформационных колебаний ОН группировок в искусственном обсидиане

Образец	Валентные колебания, $см^{-1}$			Деформационные колебания, $см^{-1}$	
Э-1	3418	—	3520	1615	
Э-1-56				1620	
Э-1-135		—		1625	1460
Э-1-245	3418	3496	3548	1630	1480

Примечание. Э-1 — исходный образец; Э-1-56 — стекло, гидратированное в течение 56 час; Э-1-135 — то же, в течение 135 час; Э-1-245 — то же, в течение 245 час.

ние интенсивности полосы гидроксила, по-видимому, можно связать с уменьшением величины показателя преломления в процессе гидратации стекла.

Гидратация базальтового и фонолитового стекол. Макроскопически стекло базальтового состава (обр. ЭК-1) имеет бурю окраску; оно однородно и не содержит кристаллических включений ($n = 1,551 \pm 0,001$). Фонолитовое стекло (обр. Ф-1) также гомогенно ($n = 1,538 \pm 0,001$); оно имеет бурю окраску, в тонких сколах прозрачно. Химический состав образцов приводится в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав стекол липарита, базальта и фонолита (в вес, %)

Образец	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Сумма
Андезитобазальт обр. ЭК-1	55,28	0,66	18,58	5,66	2,76	0,07	4,35	6,18	3,93	1,97	0,00	0,26	99,70
Фонолит Ф-1	50,11	1,28	26,83	3,91	2,05	Сл.	0,86	4,98	4,23	5,24	0,14	0,17	99,80
Липарит Э-1	72,61	0,14	14,40	1,56	0,41	—	Сл.	1,07	3,20	6,59	0,00	0,12	100,10

Так же, как и в предыдущем случае, образцы стекла подвергались дроблению. Для опыта использовались фракция 0,1—0,2 мм. Методика работы полностью совпадает с методикой гидратации кислого стекла. В автоклаве поддерживалась постоянная температура, равная 200°C и давление 15,4 атм.

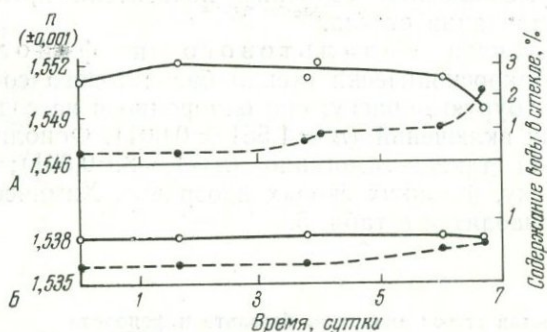
Таблица 6

Содержание воды в гидратированных стеклах андезито-базальта и фонолита

Образец	Время гидратации, час				
	43	93	96	144	162
ЭК-1	0,20	0,60	0,85	1,00	2,07
Ф-1	0,27	0,30	0,28	0,28	0,6

Инфракрасные спектры образцов были сняты на приборе ИКС-14. Техника приготовления препарата полностью заимствована из предыдущего опыта. О количестве воды, поглощенной стеклом в процессе гидратации, можно судить на основании данных табл. 6.

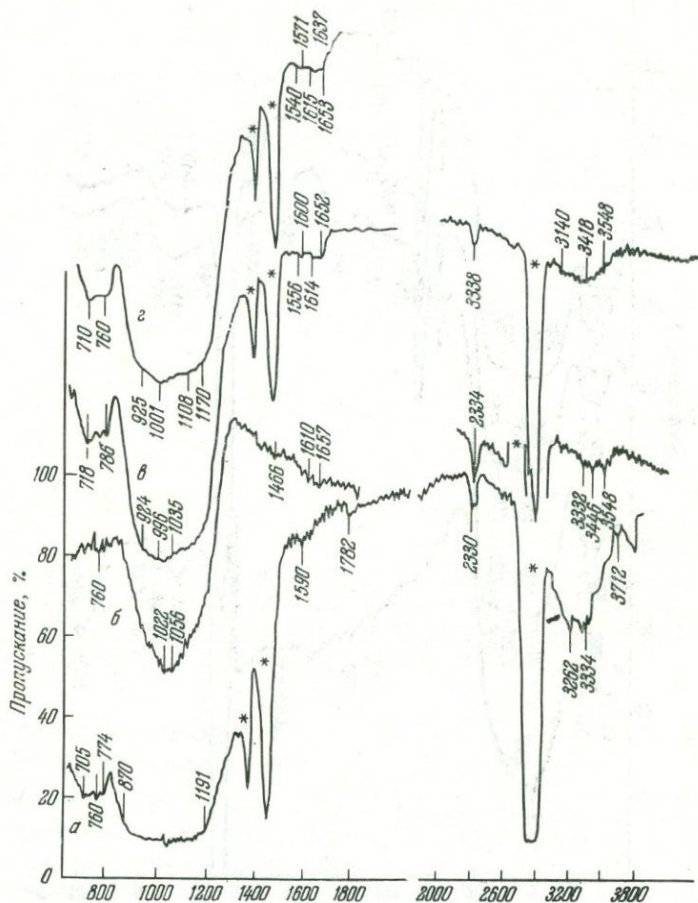
Характер изменения оптических свойств стекла показан на графике (фиг. 5).



Фиг. 5. Кривые зависимости физических свойств стекла от времени гидратации

А — базальт; Б — фонолит; сплошная линия — светопреломление; пунктирная — содержание воды

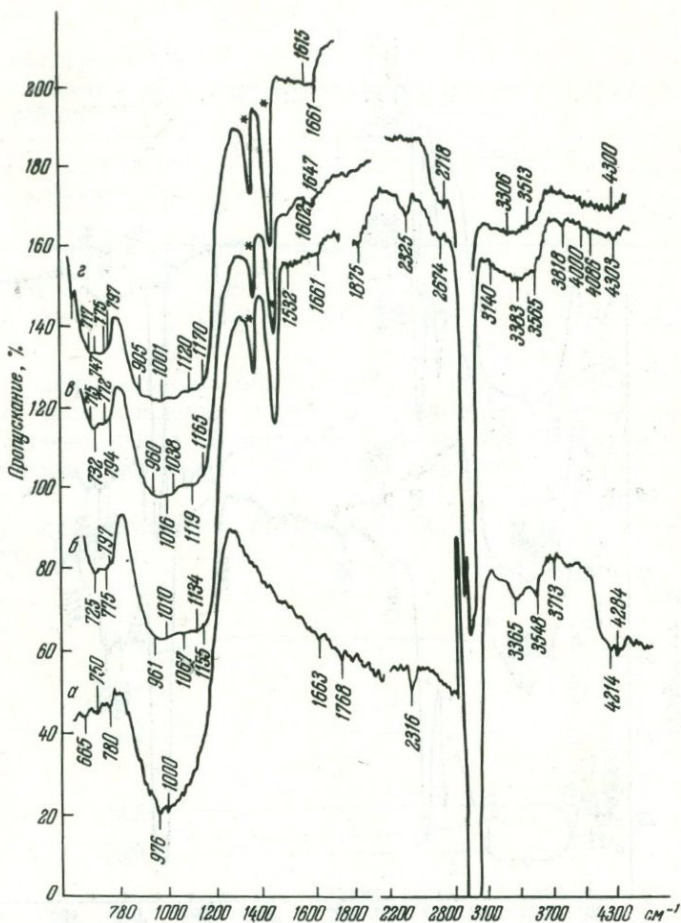
Базальтовое стекло поглощает воду очень медленно. На первой стадии гидратации показатель преломления стекла изменяется крайне незначительно; практически сохраняется постоянная величина. После длительной гидратации (162 час) наблюдается резкое уменьшение светопреломления стекла. Еще более инертно по отношению к воздействию воды стекло фонолитового состава. За 162 час оно поглотило всего 0,6% воды. Светопреломление стекла на всем протяжении опыта остается неизменным, изотропность его сохраняется. Инфракрасные спектры стеклообразного андезито-базальта и фонолита приведены на фиг. 6 и 7. Результаты спектроскопического исследования представлены в табл. 7.



Фиг. 6. Инфракрасные спектры поглощения стеклообразного базальта (обр. ЭК-1)

а — спектр исходного образца; б — спектр гидратированного базальтового стекла (режим гидратации: температура 200° С, давление 15,4 атм, время 43 час); в — то же (время гидратации 93 час); г — то же (время гидратации 162 час). Все образцы, исключая один (спектр б), приготовлялись в виде суспензии в вазелиновом масле

Область проявления деформационных колебаний гидроксила перекрыта полосами поглощения вазелинового масла. Поэтому информация о мономерных группах ОН в стеклах данного состава отсутствует. Между тем разница в характере кривых ИК-адсорбции в области деформационных колебаний H_2O между кислыми и основными стеклами весьма существенна. Молекулярная вода, присутствующая в кислых стеклах на ИК-спектрах (диапазон 1600—1670 cm^{-1}), проявляется в виде глубокого узкого мак-



Фиг. 7. Инфракрасные спектры поглощения стеклообразного фонолита (обр. Ф-1)

а — спектр исходного образца; б — спектр фонолитового стекла после гидратации (режим опыта: температура 200° С, давление 15,4 атм, время 43 час; в — то же (после гидратации в течение 93 час); г — то же (после гидратации в течение 162 час)

симума V-образной формы. В этом же диапазоне частот андезито-базальт имеет широкий асимметричный профиль кривой поглощения. На фоне широкого прогиба кривой наблюдается два максимума (1571 и 1634; см. фиг. 6, г). Наличие двух максимумов в интервале проявления деформационных колебаний H_2O свидетельствует о наличии двух типов молекулярной воды. По мере гидратации оба максимума последовательно сдвигаются в сторону меньших частот. Сдвиг максимумов свидетельствует об усилении водородной связи.

Таблица 7

Частоты валентных и деформационных колебаний в группах ОН

Номер спектра	Деформационные колебания (δOH), см^{-1}		Валентные колебания (νOH), см^{-1}		
Обр. ЭК-1					
а	1590		3264	3434	
б	1610	1657	3332	3446	3548
в	1600	1652		3418	3548
г	1571	1634			
Обр. Ф-1					
а		1663	3365		3548
б		1661	3383		
в		1647	3380		
г	1638		Не опр.		

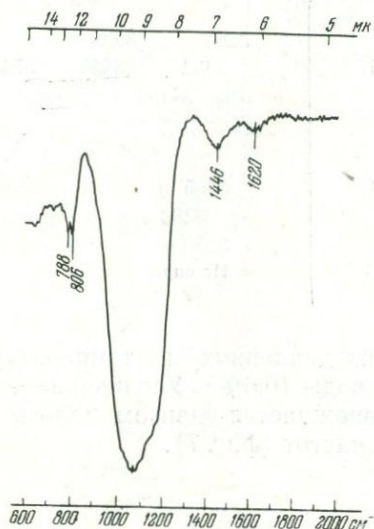
Фонолитовое стекло при низких давлениях и температурах поглощает небольшое количество воды (0,6%). Увеличение количества воды в стекле также сопровождается сдвигом полосы поглощения H_2O в сторону меньших частот (фиг. 7).

ОБРАЗЦЫ ПРИРОДНОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

В группу природных вулканических стекол включены образцы, взятые из естественных обнажений. Они рассмотрены в следующей последовательности: обсидиан из окрестностей дер. Фонтан, обсидианперлитовое стекло из района горы Артени, пемзовидный перлит с горы Артени (Армения), перлиты Мухор-Талы (Забайкалье).

Фонтанский обсидиан. Образец взят в коренном обнажении, расположенном в 300—350 м к С—СВ от дер. Сухой Фонтан. Стекло в штучном образце имеет черный цвет, блеск стеклянный, местами перламутровый. В тонких осколках оно прозрачно. Удельный вес 2,376, объемный вес 2,37, истинная пористость 0,2%; поры имеют веретеновидную форму. Показатель преломления $1,482-1,484 \pm 0,001$. Химический состав (в вес. %): $\text{SiO}_2-70,95$; $\text{TiO}_2-0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3-13,20$; $\text{Fe}_2\text{O}_3-2,79$; $\text{FeO}-0,14$; $\text{MgO}-1,40$; $\text{CaO}-2,54$; $\text{K}_2\text{O}-3,98$; $\text{Na}_2\text{O}-3,89$; $\text{H}_2\text{O}^+-0,44$; $\text{H}_2\text{O}^- -0,32$; сумма — 99,91. В тонких просвечивающих сколах видны четкие ритмичные полосы. Полосы состоят из цепочек микролитов и кристаллитов. Кристаллическая фаза представлена пироксеном. Содержание включений обычно не превышает 4—10%. Для исследования на спектрографе были

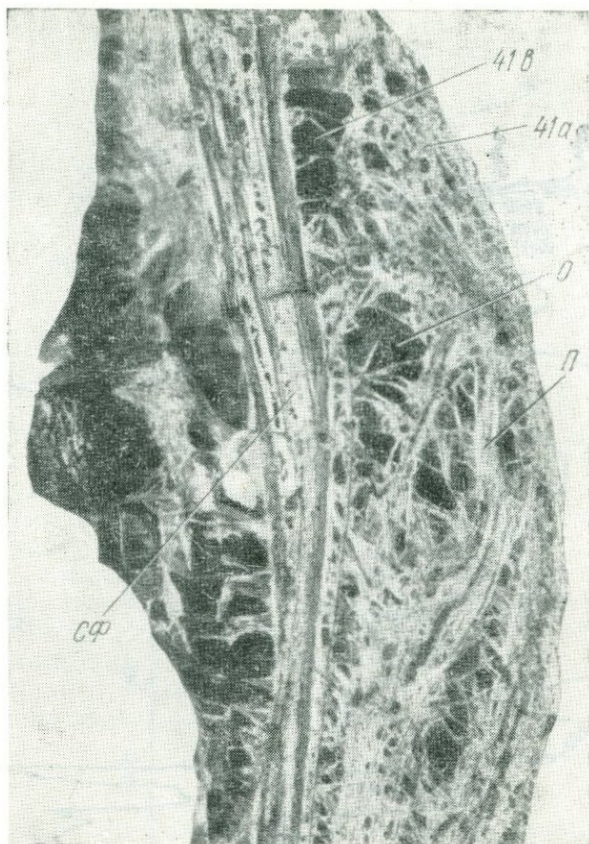
отобраны несколько крупных образцов однородного стекла. Препарат приготавливался в виде сухой пленки на пластинке NaCl. Спектр обсидиана представлен на фиг. 8. Полосы 1446 и 1620 см^{-1} характеризуют деформационные колебания O — H в различных соединениях типа H_2O и OH; 1446 см^{-1} относится к гидроксилу, 1620 см^{-1} к молекулярной воде.



Фиг. 8. Инфракрасный спектр обсидиана из окрестностей дер. Сухой Фонтан, Армения. Снят с призмой NaCl на спектрографе ИКС-14

Вулканические стекла Артени. Артени — потухший четвертичный вулкан, расположенный в западной части Армянской ССР, в 96 км к западу от Еревана. Продукты вулканических извержений, связанных с данным центром, занимают площадь 26—28 км². Северо-восточная часть вулкана образует куполовидную возвышенность, поднятую на 400—500 м над поверхностью остальной части массива. От куполовидной постройки в разные стороны отходят потоки. Некоторые из них достигают в длину 6—7 км. Нами были исследованы образцы обсидиана и перлита из двух обнажений: а) средней части западного потока и б) фронтальной периферии юго-западного потока.

Западный поток генетически связан с одной из последних фаз формирования вулкана. В средней части поток имеет следующее строение: суммарная мощность потока 100—150 м; верхние 80—130 м сложены брекчиевидным пористым перлитом, содержащим реликты массивного обсидианоподобного стекла. В основании потока залегают темно-серые обсидианы с крупно-глыбовой сферической отдельностью. Мощность зоны обсидиана 2—3,5 м. В обсидиане наблюдается система вертикальных или близких к вертикальным трещин нескольких генераций. Наиболее поздние трещины пересекают отдельные сферические глыбы.

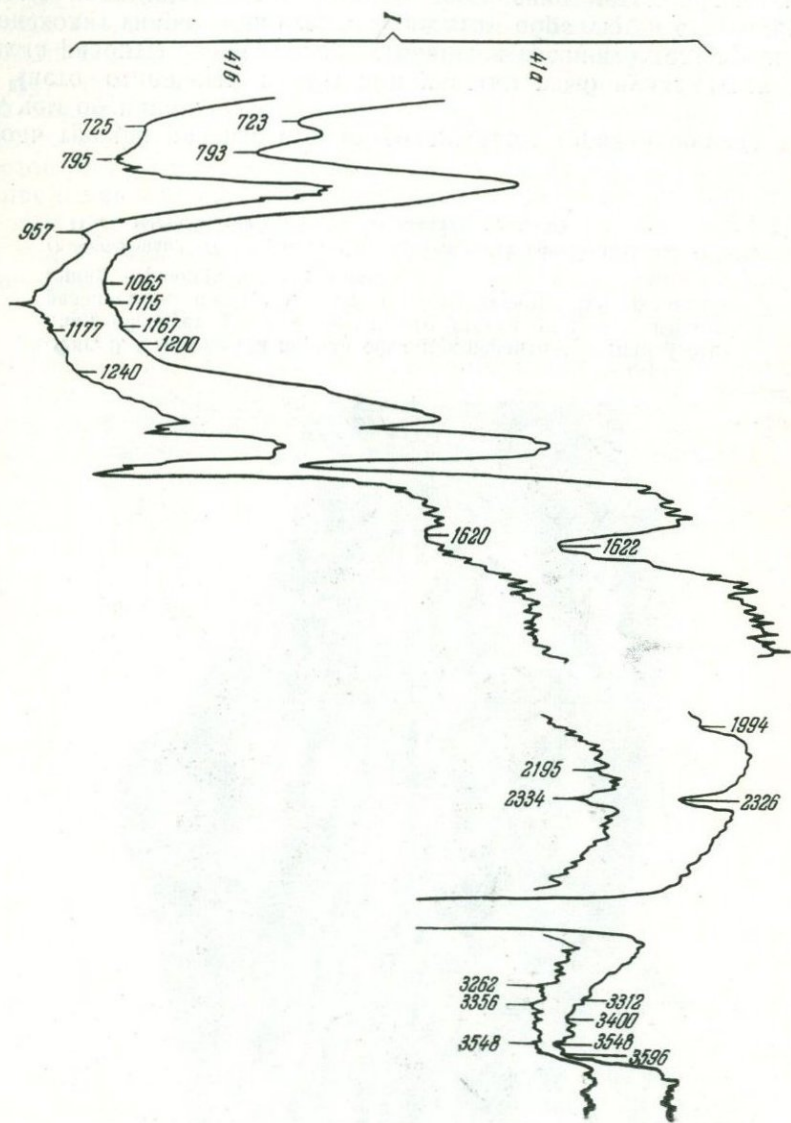


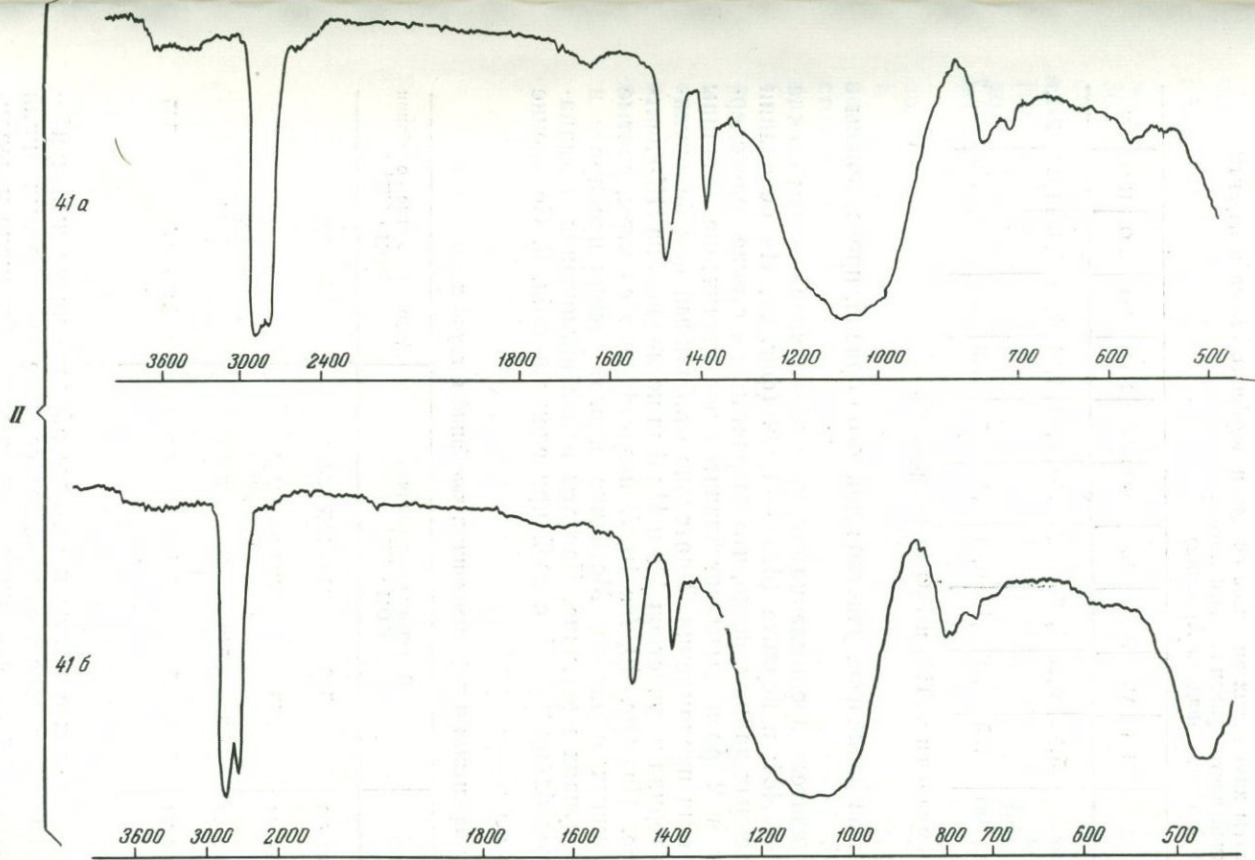
Фиг. 9. Стекловатая порода обсидиан-перлитового типа. Обсидиан образует участки массивного стекла (темное), перлит развивается по трещинкам (серое стекло). Вертикальные линии — флюидальные полосы

O — обсидиан; *П* — перлит; *Сф* — сферолитовая кристаллизация; 41 *в* и 41 *а* — места взятия образцов для анализа, увел. 2,5

Вдоль трещин развито стекло, содержащее гораздо больше воды, чем обсидиан.

Часто отдельные глыбы или участки глыб вулканического стекла развиты целой серией ветвящихся трещин. Вдоль трещин происходит гидратация стекла. При этом образуются структуры, весьма напоминающие структуры замещения метаморфических пород. На фиг. 9 представлен ориентированный образец из зоны интенсивной трещиноватости. Серое стекло имеет перлитовую природу, черное — обсидиановую. Химические анализы стекол,





Фиг. 10. ИК-спектры обсидиана и перлита

I — спектры, снятые на спектрографе ИКС-14; *II* — спектры, снятые на спектрографе ИК-10; 41а — перлит; 41б — обсидиан

Таблица 8

Результаты химических анализов обсидианоподобного стекла и перлита из нижней части вулканического потока (массив Артени, Западная Армения)

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Σ
Обсидиано-подобное стекло (41б)	75,23	9,96	2,08	0,02	0,40	1,68	4,34	4,94	0,13	1,22	100,0
Перлит (41а)	72,35	13,38	2,12	0,01	0,40	1,52	3,63	3,89	0,00	2,49	99,7

Примечание. TiO₂ и FeO не обнаружены.

взятых из различных участков данного образца, представлены в табл. 8.

Показатель преломления стекла в обсидианоподобном стекле (41б) — 1,484; в перлите (41а) — 1,492 (фиг. 9). На основании приведенных данных видно, что возрастание в стекле водосодержания в 2 раза вызывает значительное увеличение величины показателя преломления. Тщательно отобранный под бинокуляром материал из участков 41а и 41в был исследован на ИК-спектрографе. На фиг. 10, I и 10, II представлены спектры, снятые с указанных образцов. Методика приготовления препарата в обоих случаях идентична. Частоты полос поглощения в диапазоне колебания O—H связей приведены в табл. 9. Сравнение

Таблица 9

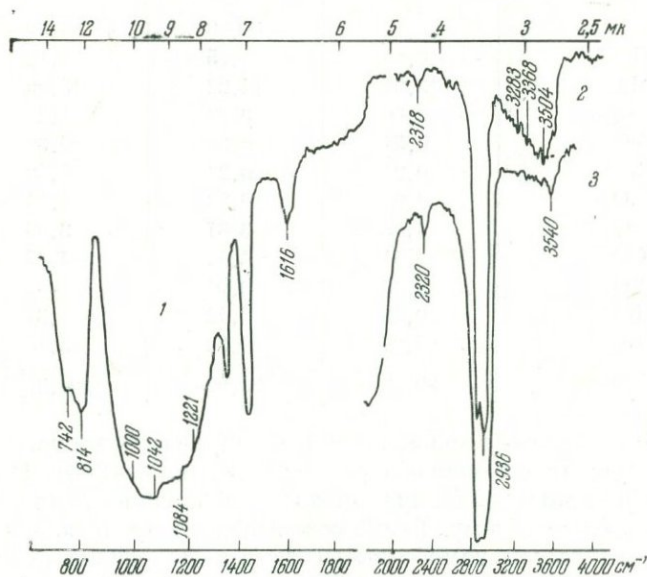
Частоты валентных и деформационных колебаний в группах OH

Образец	Валентные колебания (ν _{OH}), см ⁻¹					Деформационные колебания (δ _{OH}), см ⁻¹			
41в (снят на ИКС-14)	3548		3430	3356	3262	1620			
41в (снят на ИК-10)	3550		3430	3360	3380	1620			
				3300		1620			
41а (снят на ИКС-14)	3596	3548	3400		3312	1622			
41а (снят на ИК-10)	3630	3590	3415	3360	3200	1630	640	620	585

спектров, снятых с одного и того же образца на разных приборах, показывает довольно хорошее совпадение основных линий поглощения. Препараты, приготовленные из обсидиана и перлита, имеют примерно одинаковую толщину.

По интенсивности полос можно судить о количестве воды в стеклах. Сопоставление спектров 41в и 41а показывает, что гидратация заключается в присоединении к стеклу H_2O ($\delta_{OH} = 1620 \text{ см}^{-1}$) и OH ($\nu_{OH} = 3630$). Наличие целого ряда максимумов в области валентных колебаний групп OH ($3200\text{—}3630 \text{ см}^{-1}$) характеризует неоднородность воды и гидроксила в структуре стекла. Частоты 3630, 3590, 3415, 3360 и 3200 см^{-1} свидетельствуют о различной длине связи $O\text{—}H$ в молекулах H_2O и OH . Изменение расстояния между кислородом и водородом может быть вызвано возникновением различной по силе водородной связи.

Пемзовидный перлит из юго-западного потока взят из краевой части, сложенной желтовато-серым пемзовидным стеклом. К северо-востоку пемзовидные разновидности сменяются массивными липаритами, обсидианами и перлитами. Общая пористость стекла 30—40%. Перегородки между порами состоят из хрупкого стекла. Показатель преломления стекла $1,499 \pm 0,001$. Содержание воды в стекле: $H_2O^+ = 3,5\%$; $H_2O^- = 1,2\%$. Препарат, состоящий из тонкорастертого порошка и вазелинового масла, был исследован на спектрографе ИКС-14 (фиг. 11). Естественное стекло исследовалось с призмами LiF и $NaCl$. Стекло, выдержанное при температуре $550^\circ C$ в течение 1 час, исследовалось с призмой LiF (нижний спектр в правой части фиг. 11).



Фиг. 11. ИК-спектры пемзовидного перлита (район горы Артени, Армения)
1, 2 — спектры естественного стекла; 3 — спектр стекла, обезвоженного при температуре $550^\circ C$

Естественное стекло содержит молекулярную воду ($\delta_{\text{OH}} = 1616 \text{ см}^{-1}$), диапазон частот колебаний гидроксила перекрыт полосами вазелинового масла. В области валентных колебаний максимум поглощения имеет резко асимметричное строение. Наибольшее поглощение характерно для полосы 3504 см^{-1} . Прокаливание стекла при относительно низкой температуре (550°C) вызвало уменьшение содержания воды до $0,5\%$. Интенсивность максимума в диапазоне частот валентных колебаний резко уменьшилась. Максимум сместился в сторону более высоких частот ($\nu_{\text{OH}} = 3540 \text{ см}^{-1}$).

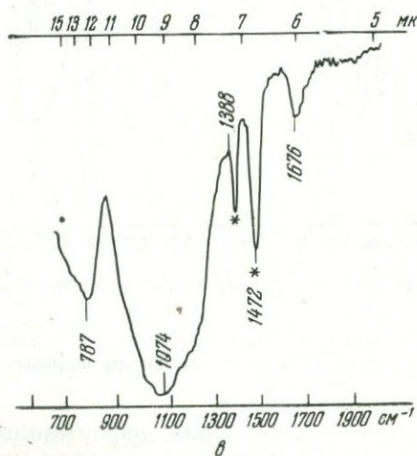
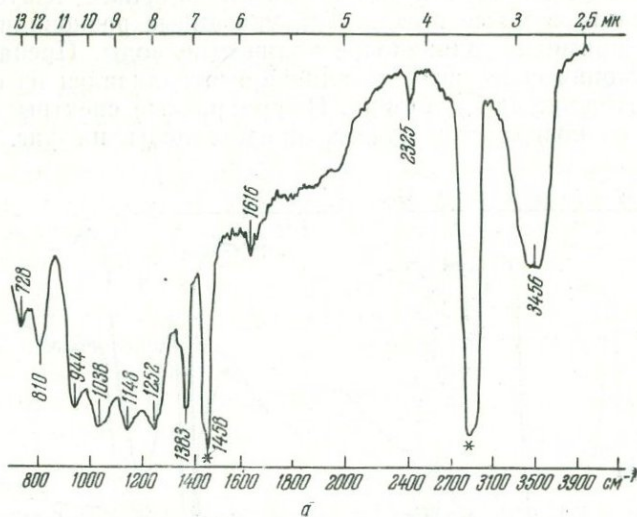
Перлиты Мухор-Талинского месторождения (Западное Забайкалье). Для данного месторождения характерны три петрографических типа стекла. Макроскопически они различаются окраской; выделяется три разновидности: зеленое, бурое и темно-серое стекло. Химические анализы данных стекол приведены в табл. 10.

Таблица 10

Химический состав перлитов Мухор-Талинского месторождения (в вес. %)

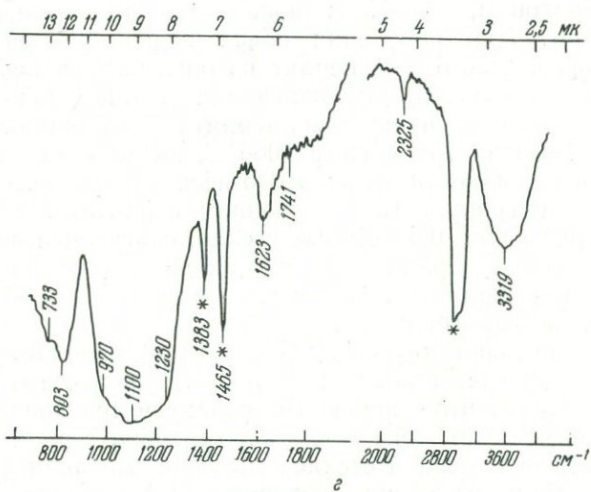
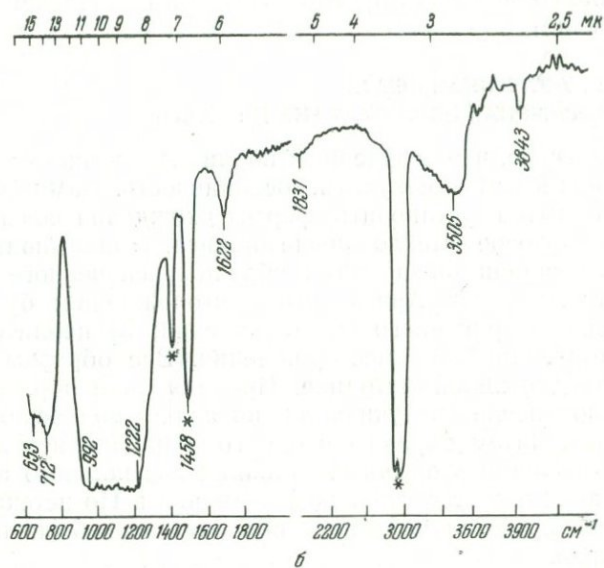
Компоненты	Бутыльно-зеленое стекло	Красновато-бурое стекло	Темно-серое стекло
SiO ₂	68,14	66,83	69,39
TiO ₂	0,15	0,15	0,12
Al ₂ O ₃	13,97	14,22	13,69
Fe ₂ O ₃	0,60	0,89	1,2
FeO	0,54	0,38	0,38
MgO	0,24	0,22	0,19
CaO	0,96	0,88	1,14
Na ₂ O	4,08	3,87	3,03
K ₂ O	4,51	4,47	4,65
P ₂ O ₅	0,03	0,02	—
H ₂ O ⁻	0,40	0,42	1,37
H ₂ O ⁺	5,97	6,34	5,18
Сумма	99,59	99,69	100,34

Рассматриваемые разновидности перлитов данного месторождения детально описаны ранее (Наседкин, 1963). Основное петрографическое различие между разновидностями вкратце сводится к следующему. Темно-серый перлит представлен полосчатым относительно гомогенным стеклом. Полосчатость вызвана наличием включений микролитов пироксена. Показатель преломления стекла $1,502-1,504 \pm 0,001$. Красновато-бурая окраска некоторых разновидностей связана с появлением бурых пленок вокруг отдельных трещинок, образующих систему параллельных



Фиг. 13. ИК-спектры искусственной пемзы

а — спектр вспученного перлита Арагацкого месторождения, фракция песка 0,5–1 мм;
 в — спектр искусственной пемзы, полученной из обсидиана;



б — спектр вспученного перлита Арагацкого месторождения, фракция песка 2—3 мм;
 г — спектр вспученного перлита Мухор-Талинского месторождения. Спектрограф ИКС-14.
 Крестиком отмечены полосы поглощения вазелинового масла

В том случае, когда асимметричное строение максимума нечеткое, мы наблюдаем один прогиб со средними значениями частот (бурое стекло).

ИСКУССТВЕННАЯ ПЕМЗА, ПОЛУЧЕННАЯ ИЗ ОБСИДИАНА И ПЕРЛИТА

Известно, что вспученный перлит как в чистом виде, так и в изделиях имеет высокую гигроскопичность. Нами была предпринята попытка установить формы вхождения воды во вспученное перлитовое стекло после обжига. Для выполнения поставленной задачи были взяты образцы вспученного перлита: а) перлитовый песок Арагацкого месторождения; б) обсидиановый щебень Арагацкого месторождения; в) перлитовый щебень Мухор-Талинского месторождения. Все образцы исследовались по однотипной методике. Прокаливание образцов непосредственно после вспучивания показало полное отсутствие потери веса. Затем образцы около года находились в лабораторном помещении в обычных условиях нормального атмосферного давления и соответствующей влажности. По истечении года или в некоторых случаях полутора лет вновь было проведено исследование.

Перлитовый песок Арагацкого месторождения. Для исследования взяты две фракции перлитового песка: фракция 0,5—1 мм и 2—3 мм. Пористость пемзы, подсчитанная под микроскопом, 68—72%; показатель преломления стекла $1,490 \pm 0,001$. Для получения обеих разновидностей песка использовался светло-бурый перлит из опытного карьера Арагацкого месторождения. Песок обжигался в специальной печи, предназначенной для вспучивания перлита в полупромышленных условиях. Температура обжига 1000°C , время — 20 сек. Две названные разновидности перлитового песка различаются не только размером гранул. Во вспученном перлите, полученном из фракции размером 0,5—1 мм, стекло, слагающее перегородки между порами, содержит многочисленные включения типа кристаллитов и микролитов. Вспученное стекло из песка фракции 2—3 мм было гомогенным.

Появление кристаллических образований в перлите, по-видимому, вызвано кристаллизацией стекла в процессе обжига. Ранее указывалось, что вспученный перлит в течение года находился в помещении при нормальном атмосферном давлении. Количество поглощенной стеклом воды за это время составило 0,6—0,8%. Спектры обеих разновидностей перлита приведены на фиг. 13. Основные характеристики частот валентных и деформационных колебаний представлены в табл. 11. Фактический материал свидетельствует о наличии в стекле молекулярной воды ($\delta_{\text{OH}} = 1616\text{—}1622\text{ см}^{-1}$). Область проявления связей гидроксила перекрыта полосами адсорбции вазелинового масла.

Таблица 11

Частота валентных и деформационных колебаний ОН-группировок в ряде разновидностей вспученного стекла

Образец	Валентные колебания ($\nu_{\text{ОН}}$), см^{-1}	Деформационные колебания ($\delta_{\text{ОН}}$), см^{-1}
Вспученный перлит Арагацкого месторождения (песок — 0,5—1 мм) . .	3456	1616
Вспученный перлит Арагацкого месторождения (песок 2—3 мм)	3505	1622
Вспученный обсидиан Арагацкого месторождения	Не опр.	1676
Вспученный перлит Мухор-Тала (Забайкалье) .	3319	1623

Вспученный обсидиан Арагацкого месторождения. Вспучивание обсидиана производилось в лабораторных условиях. Температура вспучивания 1150°C , время 4 мин. Искусственная пемза, полученная из обсидиана, имеет белую окраску, иногда с кремовым оттенком; объемный вес образца $0,75 \text{ г/см}^3$; удельный вес — 2,376; истинная пористость образца 60%. Форма пор обычно неправильная, реже поры круглые. Образец, выдержанный в течение года при атмосферном давлении, поглотил некоторое количество воды. Потери при прокаливании составляют 0,6%. Исследование образца на спектрографе ИКС-14 (см. фиг. 13 и табл. 11) показало, что вода представлена группами H_2O ($\delta_{\text{ОН}} = 1676 \text{ см}^{-1}$).

Вспученный перлит Мухор-Талинского месторождения. Для вспучивания была взята полосчатая разновидность темно-зеленого перлита. Описание сырой породы см. на стр. 48. Вспучивание производилось в лабораторных условиях. Температура вспучивания 1100°C , время — 30 сек, объемный вес вспученного стекла 1,86; удельный вес — 2,276; истинная пористость 26,42%; эффективная пористость 18,98%. Подавляющее большинство пор (85,74%) имеет размер 0,0002—0,002 мм. Показатель преломления стекла после вспучивания $1,482 \pm 0,001$. Вспученный щебень был выдержан в течение полутора лет в атмосферных условиях. Содержание воды, установленное как потери при прокаливании, составляет 0,7%. Стекло исследовалось на спектрографе ИКС-14 с призмами LiF и NaCl . Данные ИКС подтверждают присутствие в стекле молекулярной воды (табл. 11 и фиг. 13). Информация о гидроксиле отсутствует, так как диапазон частот, в котором проявляются деформационные колебания мономерных групп ОН, перекрыт полосами поглощения вазелинового масла.

ВЫВОДЫ

1. Исследование стекол, образование которых происходило в различных условиях, показало, что все они содержат то или иное количество воды. В одних случаях вода входит в стекло в стадию его формирования при высоких температурах, в других — в твердое стекло при низких температурах. Вхождение воды в обоих случаях осуществляется в двух формах: H_2O и OH . Результаты исследования ряда стекол, образование которых происходило при атмосферном давлении, свидетельствуют о наличии молекулярной воды ($\delta_{\text{OH}} 1690\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$) и гидроксила ($\delta_{\text{OH}} 1440\text{—}1466 \text{ см}^{-1}$). Воды, по-видимому, не входит в структуру стекла. Положение гидроксила не ясно. В том случае, когда вхождение групп OH осуществляется под давлением (опыты с калиево-силикатным стеклом), мы также наблюдаем H_2O и OH . Природа молекулярной воды в этом случае, по всей вероятности, аналогична той же, что и в предыдущем случае. Мономерные группы OH входят в стекло с разрывом связей Si—O . Деформационные колебания связи O—H в гидроксиле этого типа проявляются в диапазоне частот от 720 до 740 см^{-1} ; валентным колебаниям в данном случае соответствует частота 3640 см^{-1} .

При низкотемпературной гидратации вода входит в твердое стекло в виде H_2O и OH . О молекулярной воде свидетельствуют колебания в интервале частот от 1600 до 1640 см^{-1} , гидроксил характеризуют частоты $1460\text{—}1480 \text{ см}^{-1}$. Гидроксил и вода входят в стеклообразное вещество без разрыва межмолекулярных связей между тетраэдрами силикатного каркаса. Однако при длительной гидратации, очевидно, возможны структурные превращения в стекле. Об этом свидетельствует факт понижения показателя преломления стекла.

Исследование природных стекол показало, что в них присутствует гидроксил ($\delta_{\text{OH}} 1440 \text{ см}^{-1}$) и вода ($\delta_{\text{OH}} = 1620\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$). Ряд полос в диапазоне валентных колебаний OH показывает, что вода и, возможно, гидроксил неоднородны. Неоднородность вызвана наличием групп OH с разной длиной связи между кислородом и водородом.

Вспученное стекло обладает способностью поглощать воду при атмосферном давлении. За относительно небольшое время ($1\text{—}1,5$ года) адсорбируется главным образом молекулярная вода.

2. В стеклообразном веществе независимо от его состава присутствуют два типа OH -группировок: молекулярная вода и гидроксил. Сопоставление данных исследования основных и кислых многокомпонентных стекол свидетельствует о влиянии состава стекла на структурные особенности воды и ее положение в стеклообразном веществе. Таким образом, выявляется весьма сложная зависимость природы воды в стекле как от его состава, так и от физико-химических условий образования последнего.

3. Ассоциация перлит — обсидиан, наблюдаемая в природных условиях (например, стекло Артени), подтверждает вторичную гидратацию обсидианового стекла. В процессе природной гидратации стекло поглощает молекулярную воду и гидроксил. Частота деформационных колебаний H_2O — 1620 см^{-1} , гидроксил удается наблюдать реже, так как область 1400 — 1500 см^{-1} перекрыта полосами поглощения вазелинового масла. Вместе с тем гидратированный обсидиан из района дер. Сухой Фонтан также содержит молекулярную воду ($\delta_{\text{он}} 1630 \text{ см}^{-1}$) и гидроксил ($\delta_{\text{он}} 1440 \text{ см}^{-1}$). Частота колебаний воды и гидроксила природных и искусственных гидратированных кислых стекол совпадает. Этот факт лишней раз подтверждает образование перлита за счет обсидиана в процессе низкотемпературной гидратации твердого стекла.

ЛИТЕРАТУРА

- Колесова В. А., Рыскин А. И. Инфракрасный спектр поглощения гидраргиллита.— *Оптика и спектроск.*, 1959, 7, 261.
- Мануйлова Н. С., Варшал Б. Г., Майер А. А. Исследование структуры и некоторых физико-химических свойств перлитов.— *Труды РОСНИИМС*, 1962, № 25.
- Наседкин В. В. Водосодержащие вулканические стекла кислого состава, их генезис и изменения. Изд-во АН СССР, 1962.
- Наседкин В. В., Петров В. П. Экспериментальное получение перлитовой структуры.— *Докл. АН СССР*, 1962, 146, № 2.
- Наседкин В. В., Панеш В. И., Рудницкая Е. С. Типы воды в природных и искусственных стеклах различного состава.— *Труды VII совещ. по эксперим. и техн. минер. и петрографии*, 1966.
- Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей.— *Успехи химии*, 1963, 32, вып. 11.
- Harrison A. Water content and infrared transmission of Simple glasses.— *Trans. Amer. Ceram. Soc.*, 1947, 30, № 12.
- Keller W. D., Pickett E. E. Hydroxyl and Water in perlite from Superior, Arizona.— *Amer. Sci.*, 1954, 252, № 2.
- Moulson A. T., Roberts T. P. Water in silica glass.— *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1960, 59, № 9.
- Scholze H. Der Einbau des Wassers in Glassern. Ur- Messungen na Silikatglassern mit systematisch variirten Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silikatglassern.— *Glasstechnische Berichte*, 1959, 32, Hf. 4.

МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ОСОБЕННОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЦЕОЛИТОВ

Применение цеолитов в промышленности основано на способности кристаллов к избирательной адсорбции жидкого и газообразного вещества. Работами многих исследователей было показано, что адсорбционные свойства природных и искусственных цеолитов зависят не только от типа кристаллической структуры и характера обменного катиона, но и от степени дегидратации минералов. Указанная особенность поведения цеолитов после нагревания изучалась главным образом на примере синтетических цеолитов со структурой шабазита. Между тем дегидратация весьма разнообразных по свойствам природных цеолитов представляет сложный процесс, многие особенности которого до сих пор не ясны. К числу спорных вопросов, выяснение которых имеет кардинальное значение для уточнения кристаллохимии цеолитовых минералов, относятся следующие: положение различных типов воды в структуре минерала, характер структурных превращений при нагревании и влияние дегидратации на физические свойства минерала.

Изменение физических свойств при дегидратации цеолитов четко фиксируется на кривых ИКС, ДТА и т. п. Эти данные могут служить надежным признаком при точной диагностике цеолитов. В связи со сказанным авторы надеются, что приводимые в статье материалы могут представлять интерес для минералогов и других исследователей, работающих в данной области. Минералы описываются в следующей последовательности: натролит, сколецит, шабазит и гейландит.

НАТРОЛИТ

Натролит — один из наиболее детально изученных цеолитов. Этот минерал широко распространен в областях проявления приповерхностного низкотемпературного метаморфизма (Грузия, Западная Сибирь, Забайкалье) и как наиболее поздний минерал пегматитовых жил (Урал, Кольский полуостров). Описательная литература по этому минералу весьма обширна. Термические свойства натролита описаны в сравнительно немногих

работах. Это главным образом исследования Хейя (Неу, 1932), А. А. Майера и др. (1963, 1964), Н. В. Логвиненко и др. (1963), Г. В. Юхневича и др. (1961), Е. В. Рожковой и др. (1962). Нами были исследованы два образца натролита: натролит одного из районов Забайкалья (правобережье р. Чикой) и бассейна Нижней Тунгуски (р. Турку). При исследовании натролита использованы следующие методы: ИКС, ДТА, рентгеновский, dilatометрия и оптический.

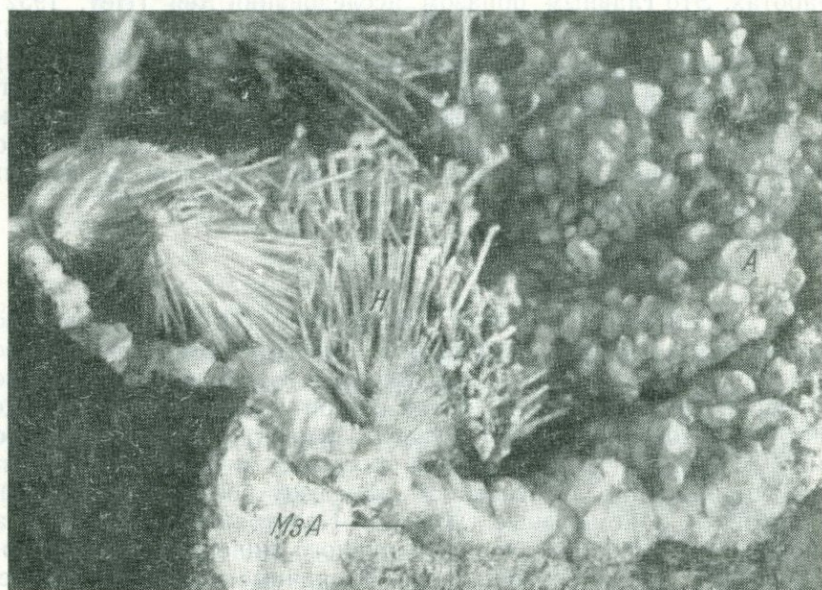
Описание образцов

Забайкальский натролит (Ц-9). Натролит локализуется в верхней части покрова андезито-базальтов правобережья р. Чикой (Западное Забайкалье). Андезито-базальты имеют афировую структуру. Порода состоит из плагиоклаза (андезин) и рудного минерала (магнетит, гематит), а в качестве вторичных минералов встречаются анальцит и минералы группы монтмориллонита. Плагиоклазы образуют беспорядочно ориентированные идиоморфные таблички. Пространство между плагиоклазами выполнено зернами рудного минерала и агрегатом цеолитов и глинистых минералов. Вторичные минералы, по всей вероятности, замещают пироксены и стекло основной массы породы.

Натролит в ассоциации с другими цеолитами концентрируется в пустотах. Последние выполнены агрегатом минералов. Непосредственно на стенках пустот выделяется тонкая каемка халцедона (доли миллиметра). Следующая концентрическая зона представлена тонкозернистым агрегатом анальцита и монтмориллонита. Центральная часть пустот, как правило, выполнена радиальнолучистым агрегатом натролита.

Натролит представлен бесцветными игольчатыми кристаллами. Длина кристалла 5—25 *мм*, толщина 0,1—5 *мк*. Кристаллы прикреплены к стенке полости одним из концов оси *C*. Противоположный конец кристалла иногда содержит утолщения, образованные мельчайшим кристалликом анальцита (фиг. 1). Натролит был тщательно отобран под биноклем и проанализирован химически. Химический состав следующий (в вес. %): SiO_2 — 48,18; Al_2O_3 — 23,01; Fe_2O_3 — 0,88; MgO — 1,19; CaO — 1,98; K_2O — 0,08; Na_2O — 15,15; H_2O^+ — 9,29; H_2O^- — 0,38; сумма 100,14. Главные оптические константы забайкальского натролита приведены в табл. 1. Рентгенометрическая характеристика минерала совпадает с данными, приведенными в литературе (Логвиненко и др., 1963; Михеев, 1957). Наиболее интенсивные характеристики для межплоскостных расстояний 6,4; 4,1; 2,86 отражения ($J = 22$ —100) (фиг. 2, *a*; табл. 2, обр. Ц-9).

Авторами также были определены минералы, сопутствующие натролиту. Среди них главное место принадлежит бесцветным



Фиг. 1. Агрегат игольчатых кристаллов натролита. Стенки полости покрыты кристаллами анальцима. Правобережье р. Чикой, Забайкалье. Natur. вел.

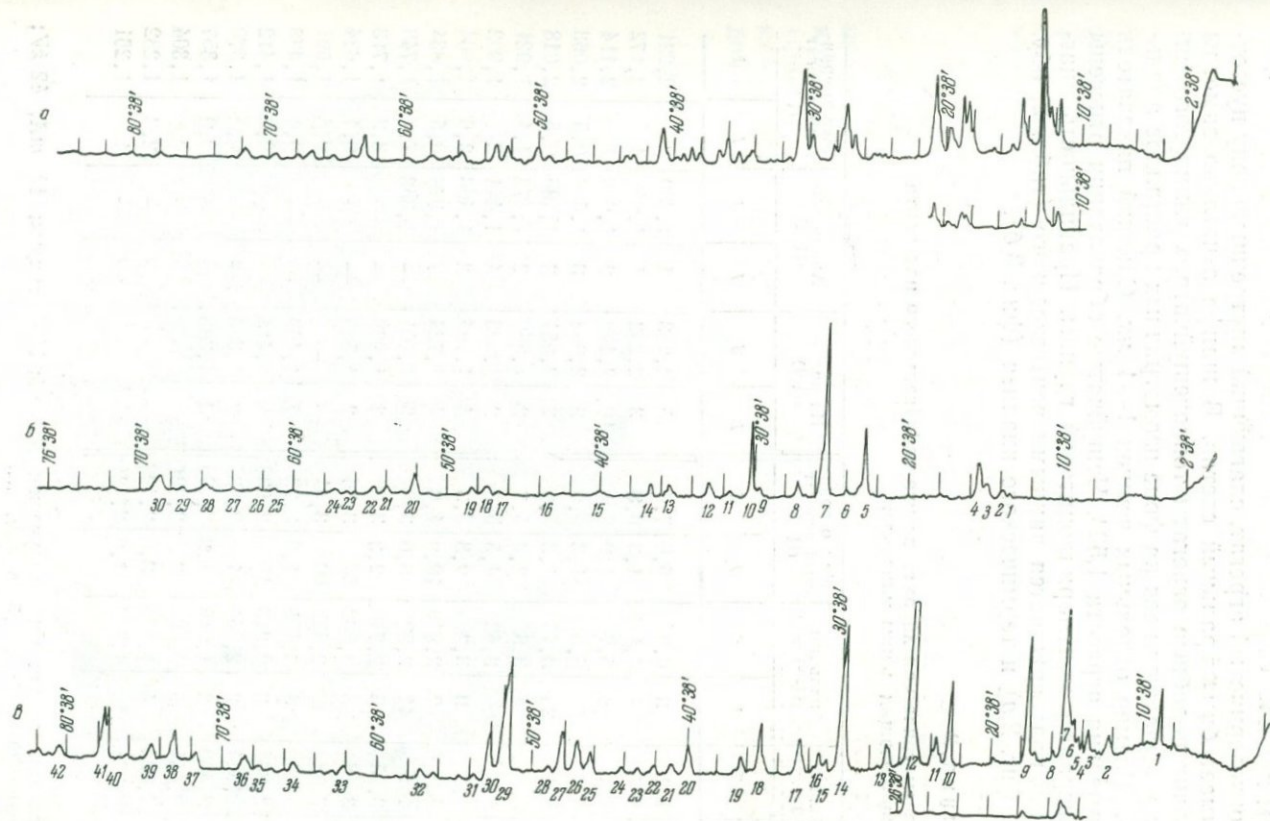
А — анальцим; Н — натролит; МзА — мелкозернистый агрегат

или молочно-белым кристаллам анальцима. Анальцим сплошной коркой покрывает стенки пустот. Его образование предшествовало выделению натролита. Размер кристаллов анальцима от 0,5 до 2—3 мм. В шлифе он изотропный или почти изотропный. Диагностика данного минерала, кроме весьма характерного габитуса и поведения в поляризованном свете, подтверждается данными рентгеновского исследования (фиг. 2, б; табл. 2, обр. Ц = 96). Характер дифференциальной кривой также подтверждает правильность нашего определения (фиг. 3, а).

Таблица 1

Оптические константы натролитов

Образец	Светопреломление			Удлинение	Угасание	Осность
	n_g	n_m	n_p			
Забайкальский . .	1,4845	1,4815	1,4807	Полож.	Прямое	Двуосный (+)
Тунгусский . . .	1,489	—	1,479	»	»	»



Фиг. 2. Рентгеновские спектры цеолитов. Сняты на установке УРС-50

а — натролит; б — мелкозернистый агрегат; а — анальцим

Для анальцита характерен единственный эндотермический максимум при 440° С.

Тонкозернистый агрегат, слагающий внутреннюю зону пустотки, имеет биминеральный состав. В шлифе отчетливо заметны сферолитоподобные агрегаты тонкочешуйчатого глинистого минерала, выделяющиеся на фоне изометричных кристаллов анальцита. Размер отдельных чешуек 1—4 мк. Средний показатель преломления агрегата 1,534. Чешуйчатые образования отнесены к минералам монтмориллонитовой группы. Правильность диагностики подтверждается данными рентгеновского (табл. 2, обр. Ц-9а, фиг. 2,в) и термического анализа (фиг. 3,б).

Таблица 2

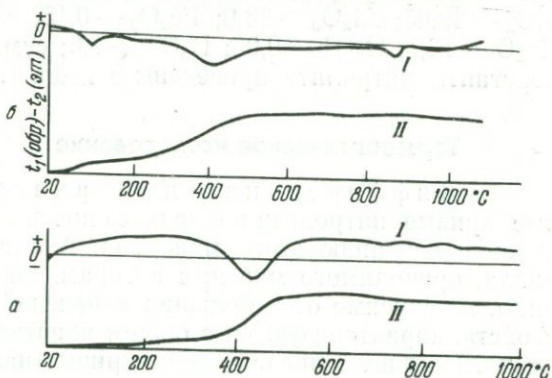
Рентгенометрическая характеристика забайкальского натролита и ассоциирующих с ним минералов

Натролит (Ц-9)		Анальцит (Ц-9б)		Мелкозернистый агрегат (Ц-9а)		Натролит (Ц-9)		Анальцит (Ц-9б)		Мелкозернистый агрегат (Ц-9а)	
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
13	7,2	3	6,3	5,0	7,6	5	2,283	4	1,680	2	2,221
11	6,7	4	6,1	1,3	6,8	3	2,253	4	1,658	1	2,172
100	6,4	8	5,7	1,9	6,1	10	2,170	2	1,609	1	2,114
14	5,8	18	5,5	1,3	6,0	2	2,068	3	1,586	0,5	2,063
2	5,6	38	3,79	1,3	5,8	2	2,051	2	1,495	0,5	2,018
1	5,1	4	3,62	2,6	5,7	2	1,880	2	1,472	1,4	1,921
15	4,6	100	3,42	4,5	5,5	2	1,823	4	1,441	2	1,902
16	4,4	9	3,20	0,8	5,3	4	1,795	2	1,406	2,6	1,864
8	4,3	7	2,948	10,0	4,8	4	1,724	7	1,378	0,5	1,834
22	4,1	41	2,901	6,0	3,8	5	1,701	—	1,353	7,7	1,748
7	3,25	5	2,778	2,3	3,6	2	1,628	—	—	3,2	1,713
16	3,18	8	2,662	50	3,46	2	1,569	—	—	0,4	1,684
5	3,09	6	2,483	100	3,41	—	—	—	—	0,5	1,591
4	2,93	6	2,408	1,9	3,23	7	1,459	—	—	0,6	1,478
26	2,865	3	2,213	10	2,938	1	1,415	—	—	0,8	1,412
4	2,564	2	2,056	1	2,835	2	1,386	—	—	0,4	1,370
3	2,499	2	1,919	1,3	2,795	2	1,303	—	—	0,9	1,357
7	2,444	5	1,892	2	2,691	—	—	—	—	0,8	1,304
4	2,404	4	1,855	3,8	2,499	—	—	—	—	2,2	1,282
3	2,321	10	1,732	1,0	2,421	—	—	—	—	1	1,261

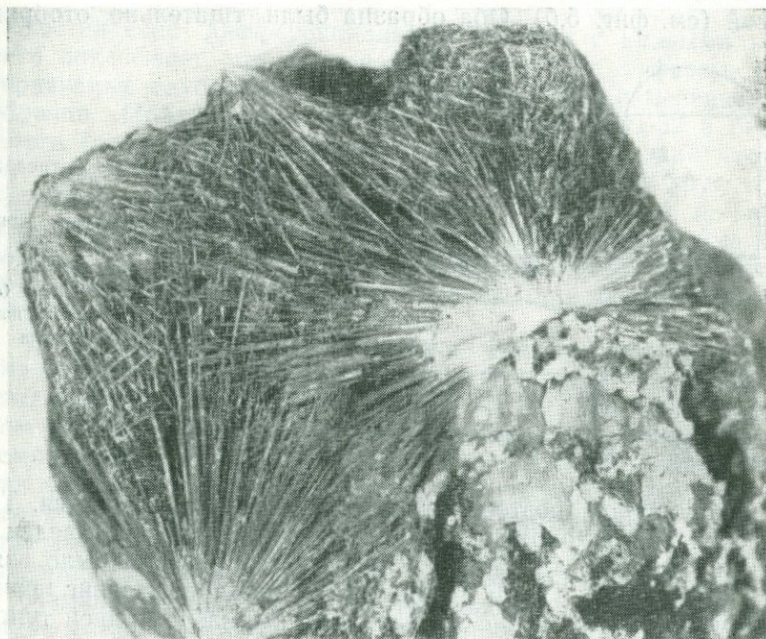
Условия съемки: Си = излучение; RC = 4; 1000 имп/сек; 10 тА; 42 кV; вращение 360 мм/сек; 0,5° в мин.

Фиг. 3. Кривые нагрева-
ния минералов, ассоции-
рующих с натролитом

a — дифференциальная кривая (I) и кривая потери веса (II) аналита; *б* — дифференциальная кривая (I) и кривая потери веса (II) мелкозернистого агрегата



Тунгусский натролит (бассейн р. Турку). Радиально-лучистые агрегаты иголок натролита нарастают на крупные кристаллы кальцита и выполняют пространство между ними (фиг. 4). Длина отдельных иголок 10—30 мм, толщина 1 мк и менее. Большая часть кристаллов покрыта рубашкой хлоритоподобного минерала. Очищенный от примесей натролит был

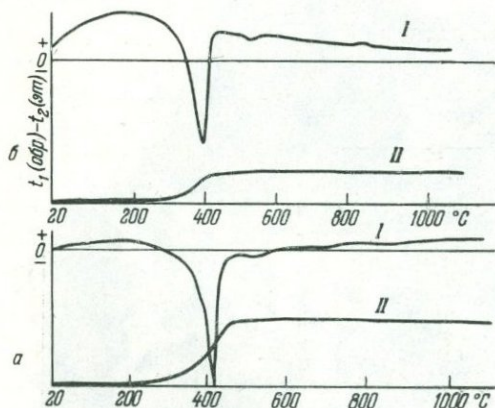


Фиг. 4. Натролит бассейна р. Турку (приток р. Нижняя Тунгуска).
Натур. вел.

проанализирован. Химический состав натролита следующий: SiO_2 — 49,05; Al_2O_3 — 23,0; Fe_2O_3 — 0,15; CaO — 1,5; K_2O — 0,5; Na_2O — 16,1; H_2O^+ — 9,05; H_2O^- — 1,0; сумма 100,35. Оптические константы натролита приведены в табл. 1.

Термооптическое исследование

Дифференциальный анализ. Дифференциальные кривые натролита приводятся почти в каждой работе, посвященной описанию этого минерала. Анализ фактического материала, приводимого многими авторами, показал, что все натролиты, независимо от небольших изменений состава и оптических свойств, характеризуются в общем идентичными кривыми нагревания. На фиг. 5 представлены кривые нагревания обоих исследованных образцов. Общие профили этих кривых тождественны. Однако максимумы несколько смещены один относительно другого. Эндотермическому эффекту с максимумом при температуре 425°C на фиг. 5,а соответствует эндотермический эффект с максимумом при температуре 400°C на фиг. 5,б. Также несколько не совпадает положение вторых относительно слабо выраженных эндотермических реакций (максимумы 515 и 525°). Третий эндотермический эффект (700°) проявляется только на верхней кривой (см. фиг. 5,б). Оба образца были тщательно отобраны

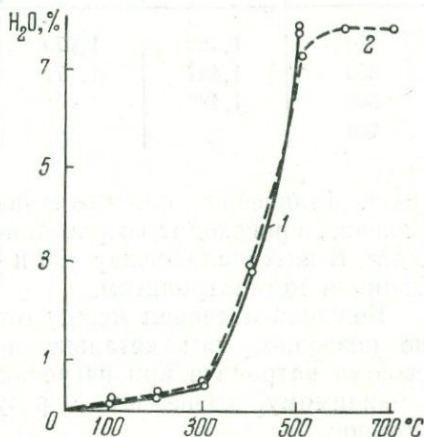


Фиг. 5. Кривые нагревания натролитов

а — дифференциальная кривая (I) и кривая потери веса (II) натролита из Забайкалья; б — дифференциальная кривая (I) и кривая потери веса (II) натролита, р. Нижняя Тунгуска

под бинокляром, поэтому влияние примесей исключается. Термический анализ забайкальского натролита был произведен из навески 114 мг, для анализа тунгусского образца было взято 62,4 мг вещества. Таким образом, если некоторый сдвиг первых максимумов и отсутствие третьего максимума на кривой тунгусского натролита можно объяснить различием количества исследуемого вещества, то для объяснения сдвига вторых максимумов этот путь оказывается неприемлемым, так как в этом случае

смещенным в сторону низких температур оказывается максимум, полученный из большей навески. Сдвиг максимумов вторых эндотермических реакций, по-видимому, вызван некоторым несопадением составов исследуемых натролитов. Следует отметить, что вопрос о влиянии состава на особенности термических кривых натролитов до настоящего времени практически не изучен.



Фиг. 6. Кривые дегидратации натролита. Сняты на приборе Берга. Реагент — гидрид Са. Навеска 100 мг

Режим обжига; 1 — кривая; нагревание до 500° со скоростью 100° в 5 мин при 500° — 1 час; 2 — кривая; нагревание до 700° со скоростью 100° в 5 мин при 700° — 1 час

Сопоставление дифференциальных кривых с кривыми потери веса показывает, что первые эндотермические эффекты, характеризующиеся глубоким четким пиком, вызваны изменением веса образца. Прокаливание одного из образцов Ц-32 в бюретке Берга (реакционное вещество — гидрид Са) показало, что потеря веса вызвана выделением воды (фиг. 6). Два других эндотермических эффекта на дифференциальной кривой, по-видимому, вызваны изменениями структуры минерала в процессе нагревания. Этот вывод согласуется с данными по рентгеноструктурному анализу натролитов, обожженных при различных температурах (Логвиненко и др., 1963).

Оптические определения. Для исследования изменения оптических свойств натролита в процессе дегидратации был взят образец тунгусского натролита (Ц-32). Три навески размером от 80 до 120 мг каждая были нагреты в бюретке Берга при температурах 300, 500 и 700° С. Во всех случаях после нагревания кристаллы натролита сохранили игольчатый габитус, плавления вещества в процессе обжига не наблюдалось. О количестве выделившейся при нагревании воды и оптических константах минерала можно судить по данным, приведенным в табл. 3.

Изменение оптических свойств натролита в процессе дегидратации детально изучал Хей (Heу, 1932). По данным этого автора, потеря 4,4 молекул воды (рассчитано на элементарную ячейку) приводит к уменьшению показателя преломления мине-

Таблица 3

Содержание воды в дегидратированных образцах натролита (обр. Ц-32) и изменение оптических свойств в процессе нагревания

Температура, °С	Светопреломление		Двупрелом- ление	Количество воды	
	n_g	n_p		выделившееся при нагрева- нии	остаточная вода
20	1,489	1,479	0,015	—	8,81
300	1,487	1,477	0,01	0,50	8,31
500	1,489	1,481	0,009	8,00	0,81
700	—	—	—	8,00	0,81

рала. Дальнейшее обезвоживание минерала вызывает обратное явление: происходит возрастание показателя преломления цеолита. В интервале между 400 и 600° образуется новая фаза, названная метанатролитом.

Большой интервал между отдельными определениями (200°) не позволяет нам детально проследить за ходом изменения свойств натролита при нагревании, однако в общих чертах он, по-видимому, совпадает с результатами исследований других авторов.

Дополнительные сведения об особенностях дегидратации натролита были установлены по ИК-спектрам природного и

Таблица 4

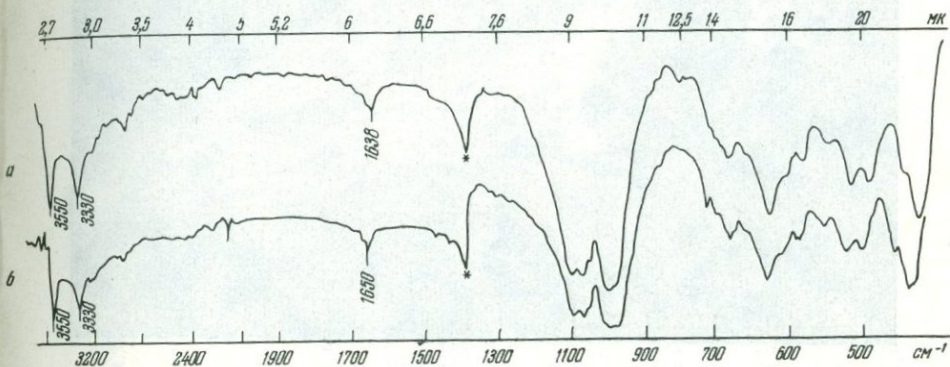
Частоты валентных и деформационных колебаний ОН-групп

Образец	Валентные колеба- ния, ν_{OH} , $см^{-1}$	Деформационные ко- лебания, δ_{OH} , $см^{-1}$
Ц-32	3550 3330	1638
Ц-32-300	3550 3330	1650

Ц-32 — природный натролит; Ц-32-300 — натролит, выдержанный в течение часа в бюретке Берга при температуре 300°С.

частично обезвоженного минерала. Спектры двух названных образцов представлены на фиг. 7. Частоты валентных и деформационных колебаний ОН-групп сведены в табл. 4. В природном натролите (Ц-32) присутствует только молекулярная вода ($\delta_{OH} = 1638 \text{ см}^{-1}$). По характеру межмолекулярного взаимодействия эта вода неоднородна. Полоса 3550 мм^{-1} , по-видимому,

характеризует ОН-колебания, соответствующие молекулам H_2O , испытывающим лишь слабое влияние окружающих молекулярных группировок. Полоса 3300 см^{-1} соответствует молекулам воды, межмолекулярное взаимодействие между которыми проявляется несколько сильнее. Указанное взаимодействие приводит к увеличению длины связи ОН и смещению колебаний в сторону меньших частот. Если предположить, что межмолекулярное



Фиг. 7. ИК-спектры поглощения натролита

a — спектр естественного натролита (Ц-32); *b* — спектр натролита после обжига при температуре 300°C (Ц-32-300)

взаимодействие ОН-группировок вызвано образованием водородных связей, то по эмпирической формуле, предложенной Фелченфельдом (Feilchenfeld, 1958), можно рассчитать расстояние между атомом кислорода воды и атомом кислорода, с которым образуется водородная связь. В группах H_2O , характеризующихся частотой 3550 см^{-1} , расстояние между кислородами в гипотетической группировке $O - H - O$ равно $2-9\text{ \AA}$, в другом типе

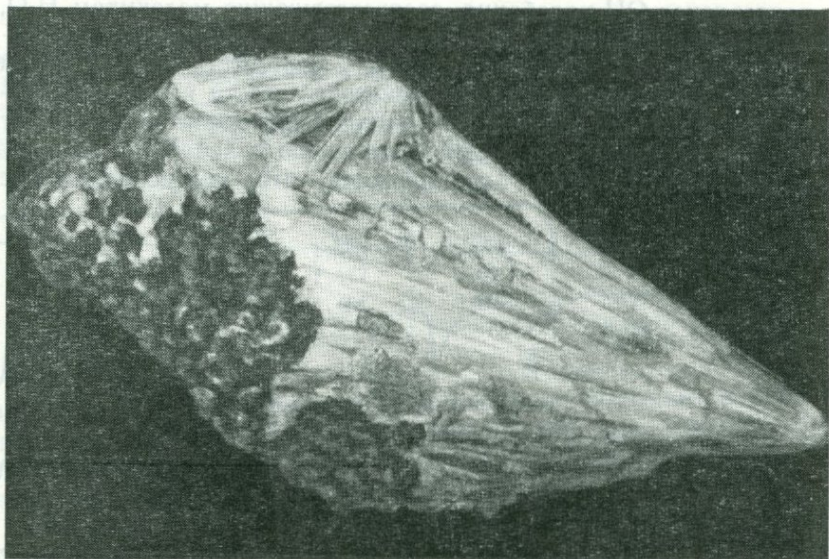


воды (3330 см^{-1}) это расстояние соответствует $2,81\text{ \AA}$. Данные цифры близки тем, которые были получены Юхневичем и др. (1961) для натролита месторождения Ловозеро.

Образец, обожженный при температуре 300°C , выделил некоторое количество воды (табл. 3). Наблюдается смещение полосы деформационных колебаний в область более высоких частот. Однако структурные особенности воды при этом остались неизменными. Частоты валентных колебаний ОН-группировок сохранили постоянные значения.

СКОЛЕЦИТ

В течение последних 20—30 лет в СССР сколецит был отмечен в Закавказье (Гвахария, 1951) и на Южном Урале



Фиг. 8. Агрегат кристаллов сколецита из района Аспиндзы. Натур. вел.

(Симонов, 1940). Детальные минералогические исследования сколецитов Советского Союза отсутствуют. Нами изучался образец сколецита из района Аспиндзы (Юго-Западная Грузия.

Описание образца

Сколецит залегает среди измененных базальтов, образующих отвесные обнажения вдоль дороги Ахалкалаки — Ахалцихе, недалеко от пос. Аспиндза. Базальт имеет четко выраженную шаровую отдельность. Гидротермальные образования обычно локализуются в межшаровом пространстве.

Сколецит представляет агрегат столбчатых кристаллов радиально лучистого строения (фиг. 8). Длина отдельных кристаллов 10—50 мм. Четко выраженная спайность $\parallel (110)$. Оптические константы сколецита: $n_g = 1,507$; $n_p = 1,500$, $c : n_p 20^\circ$. Химический состав минерала (в %): SiO_2 — 44,63; TiO_2 — 0,04; Al_2O_3 — 25,78; Fe_2O_3 — 0,24; FeO — сл; MgO — 0,21; CaO — 14,88; K_2O — 0,04; Na_2O — 0,15; H_2O^+ — 13,44; H_2O^- — 0,56; сумма 99,97.

Рентгенометрическая характеристика минерала приведена в табл. 5. Рентгенограмма снята на дифрактометре УРС-50 в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР. Рентгеновский спектр сколецита представлен на фиг. 9.

Таблица 5

Дифрактограмма сколецита

<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
24	7,2	15	3,15	4	2,162	13	1,627
9	6,9	7	3,07	3	2,138	11	1,613
100	6,5	8	3,02	5	2,107	6	1,591
11	6,1	32	2,948	10	2,075	3	1,540
25	5,8	33	2,926	5	2,041	2	1,491
5	5,3	24	2,877	4	2,007	2	1,478
7	5,2	36	2,853	4	1,953	11	1,470
7	5,1	1	2,739	5	1,940	10	1,466
8	5,0	2	2,699	4	1,894	2	1,446
8	4,9	2	2,678	4	1,891	4	1,431
34	4,7	6	2,602	7	1,876	2	1,408
29	4,6	16	2,564	11	1,857	2	1,383
18	4,3	6	2,475	5	1,837	1	1,369
30	4,2	21	2,429	21	1,811	14	1,322
8	3,6	4	2,366	3	1,787	8	1,321
3	3,5	6	2,315	5	1,764	8	1,306
2,5	3,4	8	2,292	12	1,751	3	1,237
13	3,30	4	2,270	2	1,721	3	1,229
11	3,26	4	2,243	10	1,653	—	—
21	3,20	98	2,211	4	1,635	—	—

Условия съемки: Cu — излучение; $RC = 4$; 1000 *имп/сек*; 10 *mA*; 42 *kV*; ращение 360 *мм/сек*; $0,5^\circ$ в *мик*.

Сравнение величин межплоскостных расстояний грузинского сколецита с межплоскостными расстояниями, полученными для других сколецитов, свидетельствует о наличии близкой дифракционной картины (табл. 6).

Термооптическое исследование сколецита

Дифференциальный анализ. Особенности дегидратации сколецита исследовал Хей (Heu, 1936), Пенг (Peng, 1955) и коллектив авторов (Логвиненко и др., 1963). В последней из названных работ для характеристики термических свойств сколецита был взят образец из Исландии.

Сколецит Аспиндзы был подвергнут дифференциальному термическому анализу и изотермическому обжигу в бюретке Берга. Дифференциальная кривая и кривая потери веса были сняты

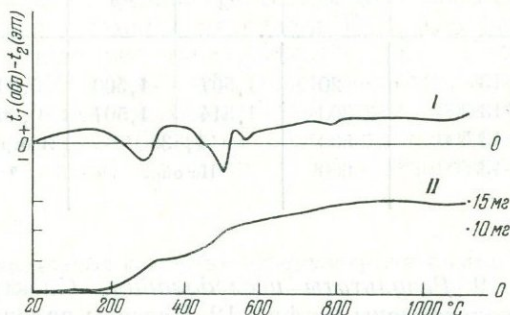
Таблица 6

Межплоскостные расстояния сколецитов, характеризуемые отражениями с интенсивностью больше 3 (30)

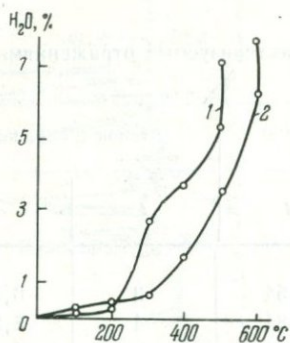
Сколецит района Аспидзэ		Эталон (Логвиненко и др. 1963)		Эталон (Peng, 1955)	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
100	6,5	4	6,54	3	6,53
—	—	5	5,84	4	5,81
34	4,7	3	4,73	3	4,69
18	4,3	5	4,35	5	4,37
—	—	5	3,20	—	—
32	2,948	—	—	—	—
33	2,926	—	—	—	—
36	2,853	10	2,889	10	2,86
98	2,211	3	2,201	—	—

но, что в начальную стадию дегидратации (до 300°С) сколецит сохраняет постоянную величину двупреломления. Прокаливание при более высоких температурах приводит к постоянному уменьшению двупреломления и после прокаливания при температуре 500°С сколецит становится оптически изотропным.

Фиг. 10. Кривые нагревания сколецита. Дифференциальная кривая (I), кривая потери веса (II), сняты синхронно. Навеска 104,7 мг; потеря веса 14,4 мг, т. е. 13,75%



Данные инфракрасной спектроскопии. 1. Методика. Для определения типов воды в сколеците при разных температурах применялась несколько специфическая методика. Были взяты четыре навески. После обжига и последующего охлаждения материала в вакууме образцы исследовались спектроскопически на спектрографе UR = 10. Для каждого образца приготавливались два препарата. В одном случае растирание



Фиг. 11. Кривые обезвоживания сколецита на приборе Берга. Реагент — гидрид Са. Режим нагревания 100° в 5 мин с последующей выдержкой 1 час при 500° (1) и 1 час при 600° (2)

минерала производилось в вазелиновом масле, в другом — в масле состава полифтор — углерод.

Путем замены препаратов во время съемки удалось избежать перекрытия полос поглощения воды полосами вазелинового масла. В интервале частот от 2000 до 3600 см^{-1} исследовался препарат, приготовленный на вазелиновом масле; от 400 до 2000 см^{-1} на полифтор — углеродном.

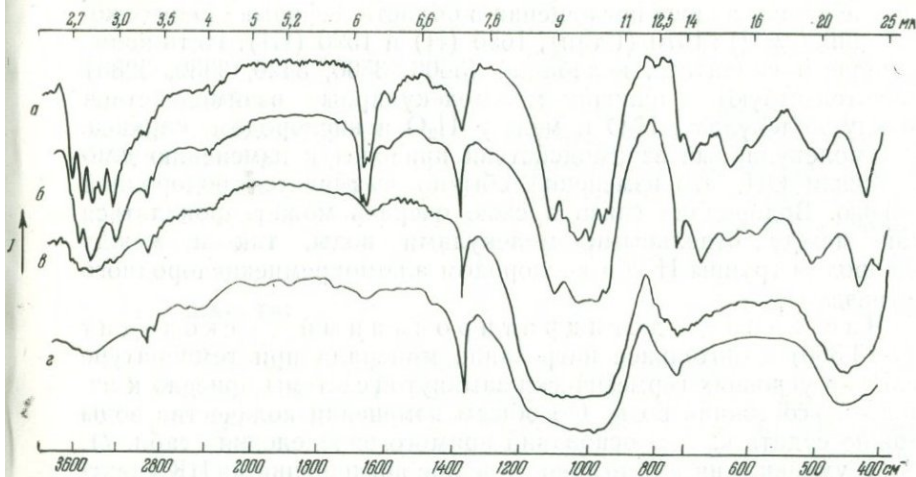
Таблица 7

Содержание воды в дегидратированном при разных температурах образце сколецита и изменение оптических свойств минерала при нагревании

Образец	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$(\pm 0,002)$		$n_g - n_p$	Количество воды, вес. %	
		n_g	n_p		выделившаяся при данной температуре	оставшаяся в цеолите
Ц-13	20	1,507	1,500	0,007	—	13,75
Ц-13-300	300	1,514	1,507	0,007	4,69	9,06
Ц-13-500	500	1,535		Изотроп.	7,05	6,70
Ц-13-600	600	Не опр.		»	7,87	5,88

2. *Результаты исследования.* Спектры образцов сколецита представлены на фиг. 12. Частоты валентных и деформационных колебаний ОН-группировок, присутствующих в сколеците, сведены в табл. 8.

Как уже отмечалось ранее, образцы для спектроскопического исследования обжигались в бюретке Берга. Длительная выдержка образца при заданной температуре в условиях герметически замкнутой системы позволяет считать, что цеолит в процессе прокаливания находился в состоянии, в какой-то степени приближающемся к равновесному состоянию $\text{цеолит} \rightleftharpoons \text{вода}$. В процес-



Фиг. 12. Инфракрасные спектры сколецита

а — необработанный сколецит; б — сколецит, выдержанный при температуре 300° С в течение 1 час; в — то же, при температуре 500° С; г — то же, при температуре 600° С

се охлаждения образца поглощения или выделения дополнительного количества воды не происходило. Ниже приводится спектроскопическая характеристика образцов после обжига при разных температурах.

Необработанный сколецит (обр. Ц-13; см. фиг. 12, а). В основу типизации воды положены частоты деформационных колебаний. На анализе огромного материала Г. В. Юхневич (Юхневич и др., 1963) показал, что полосы валентных О — Н колебаний в группах H_2O и OH очень часто перекрываются, в то время как в области деформационных колебаний перекрытие отсутствует или выражено очень слабо. Нами в сколеците выделяется три типа OH -группировок. Каждому типу соответствует

Таблица 8

Частоты валентных и деформационных колебаний OH -группировок сколецита

Образец	Валентные колебания ν_{OH} , cm^{-1}				Деформационные колебания δ_{OH} , cm^{-1}		
Ц-13	3600	3510	3420	3330	1670	1655	1590
			3280				
Ц-13-300	3550		3440		1675	1660	1600
			3200			1655	
Ц-13-500	3640	3450					
Ц-13-600	3640	3450			1670		

определенная полоса поглощения в области деформационных колебаний ($см^{-1}$): 1670 (I тип), 1655 (II) и 1590 (III). Пять полос в области валентных колебаний (3600, 3500, 3420, 3330, 3280) свидетельствуют о наличии межмолекулярных взаимодействий между молекулами H_2O и между H_2O и кислородом каркаса. Межмолекулярные взаимодействия приводят к изменению длины связи OH . Это изменение обычно вызывается водородной связью. Водородная связь в свою очередь может проявляться как между отдельными молекулами воды, так и между водородом группы H_2O и кислородом алюмокремнекислородного тетраэдра.

Частично дегидратированный сколецит (Ц-13-300). Длительное нагревание минерала при температуре $300^\circ C$ в условиях герметически замкнутой системы привело к изменению состояния воды. Об общем изменении количества воды можно судить как на основании прямого определения (табл. 7), так и уменьшения интенсивности полос поглощения на ИК-спектрах (фиг. 12, б). Изменились также и качественные особенности воды. Так же, как и в предыдущем случае, в цеолите присутствуют три типа молекулярной воды (1675, 1660, 1600 $см^{-1}$). Наблюдается некоторый сдвиг полос поглощения в сторону коротких волн. Внутренняя структура воды значительно упростилась: в области валентных колебаний вместо 6 присутствуют 3 полосы (3550, 3440, 3200). Характерна замена двух полос 3600 и 3510 $см^{-1}$, одной — 3550 $см^{-1}$. На основании этого факта можно предположить, что полосы 3600 и 3510 $см^{-1}$ вызваны одной молекулой воды, имеющей асимметричное строение (различная длина связи OH). Повышение температуры привело к появлению плоскости симметрии в молекуле H_2O . Наличие в сколеците асимметричных молекул воды на основании иных фактов ранее было установлено Г. В. Юхневичем и Э. Э. Сендеровым (1963). Аналогичные изменения, по-видимому, произошли еще в одном типе воды: вместо двух полос (3330 и 3280 $см^{-1}$) естественного образца на спектре Ц-13-300 наблюдается одна полоса 3200 $см^{-1}$.

Дегидратированный сколецит (Ц-13-500). В цеолите, дегидратированном при температуре $500^\circ C$, присутствует только один тип воды ($\delta_{OH} = 1655$ $см^{-1}$). В области валентных колебаний ему соответствует полоса 3450 $см^{-1}$. Молекула воды, по-видимому, не обладает плоскостью симметрии.

Оптически изотропное вещество (Ц-13-600). Цеолит, который был подвергнут длительной дегидратации при температуре $600^\circ C$, становится оптически изотропным. Данное состояние устойчиво. Для него характерно присутствие только одного типа воды ($\delta_{OH} = 1670$ $см^{-1}$). Однако, судя по наличию двух полос в области валентных колебаний ($\nu_{OH} = 3640, 3450$ $см^{-1}$), молекула воды или асимметрична, или появляются два вида молекул, различных по силе водородной связи.

В области колебания связей Al, Si — O для исходного цеолита характерны полосы 1100, 1025, 950, 430 см^{-1} . Прокаливание сколецита при температуре 300° С в условиях герметически замкнутой системы привело к сравнительно небольшому изменению области колебаний каркаса. Выделение воды в интервале от 300 до 500° сопровождается резким изменением структуры минерала. Общий контур полученного спектра весьма напоминает спектр стеклообразного материала сложного состава. Спектр оптически изотропного вещества имеет те же основные полосы, что и цеолит, дегидратированный при температуре 500° С.

ШАБАЗИТ

Шабазит — весьма распространенный минерал. А. Е. Ферсман отмечал многочисленные находки шабазита в Забайкалье (район Кяхты, бассейн рек Чикой и Хилок). Известны также шабазиты из Кяхтинского района Забайкалья, бассейна Нижней Тунгуски (Рожкова и др., 1962) и Грузии (Гвахария, 1951).

Широко распространен шабазит в северо-восточной Ирландии (Антримский район). Уалькер, описывая шабазиты данного района, показал зависимость между габитусом кристаллов и температурными условиями кристаллизации (Walker, 1951).

Исследованию шабазита посвящены экспериментальные работы Баррера и Ланглея (Bagger, Langley, 1958_{1,2}), Е. В. Рожковой (Рожкова и др., 1962), Г. В. Юхневича и Э. Э. Сендерова (1963).

Ниже приводится описание шабазитов из района Кяхты, правобережье р. Чикой и района Слюдянки¹. Детальное описание шабазита района Слюдянки ранее не производилось.

Описание образцов

Кяхтинский шабазит встречается среди измененных андезито-базальтов, обнажающихся у шоссе на дороге Кяхта — Улан-Удэ. Он локализуется в пустотах (фиг. 13). Размер пустот от 1—2 до 25—30 мм. Пустоты выполнены шабазитом и минералом группы хлорита. Стенки пустот обычно покрыты волокнами темно-зеленого хлорита ($n_g = 1,582$; $n_p = 1,556$). Кристаллы шабазита заполняют их центральную часть. Шабазит образует кристаллы псевдокубического и ромбоэдрического габитуса. Величина ребра куба 1—5 мм. Часто встречаются характерные двойники прорастания. Химический состав шабазита (в вес. %): SiO_2 — 47,97; Al_2O_3 — 19,62; Fe_2O_3 — 0,04; MgO — 0,54; CaO — 8,54; K_2O — 0,72; Na_2O — 0,74; H_2O^+ — 13,68; H_2O^- — 8,18; сумма

¹ Образец кяхтинского шабазита передан нам для исследования В. И. Финько, слюдянского — С. С. Чекиным.

Таблица 9

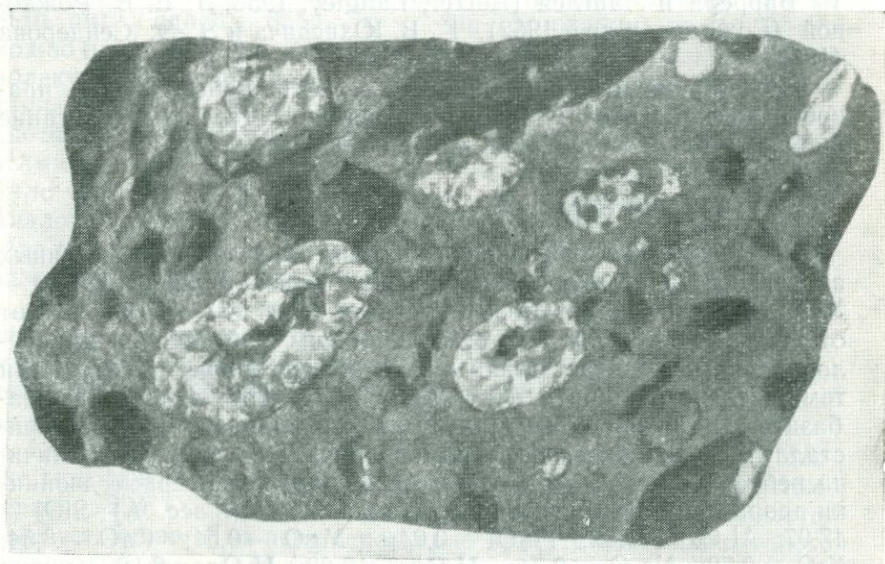
Оптические константы шабазитов

Шабазит ⁻¹	n_g	n_m	n_p	$2V (-)$	$n_g - n_p$
Кяхтинский	1,493	—	1,489	65°	0,004
Слюдянский	1,486	—	1,481	—	0,005
Чикойский	—	1,483	—	—	0,005

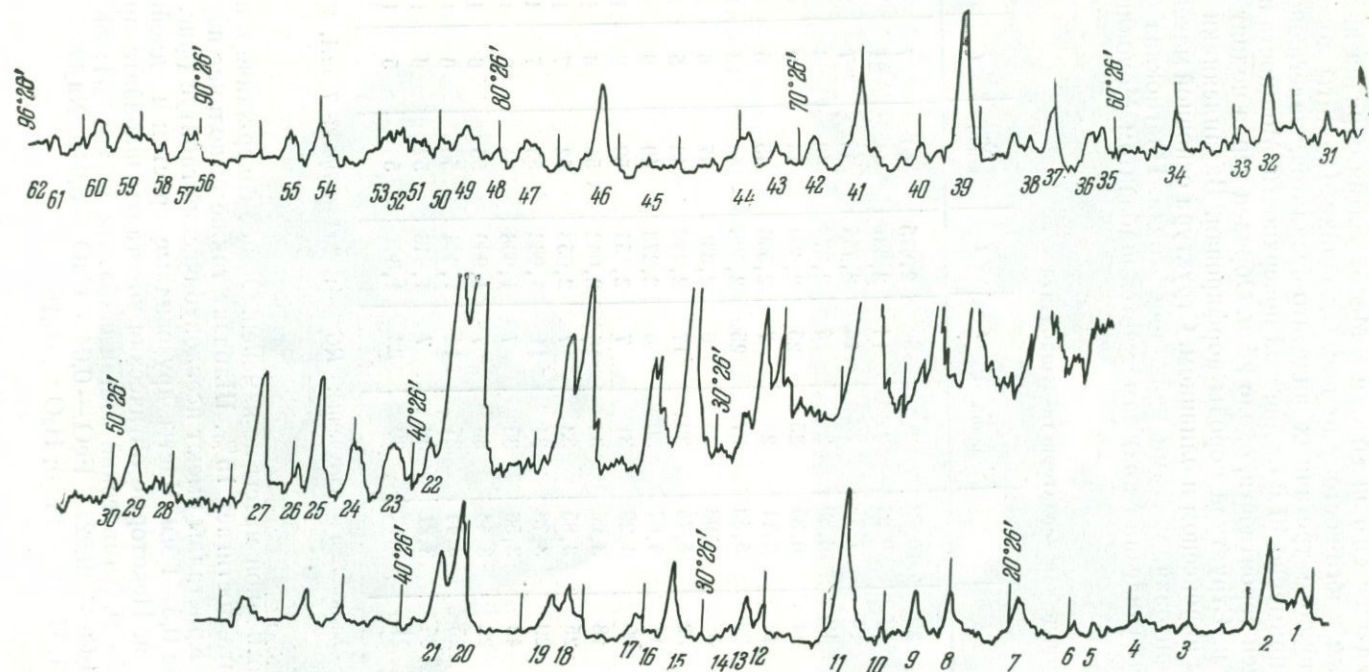
100,03. Оптические константы описываемого шабазита приведены в табл. 9.

Сравнение химических составов кяхтинского шабазита с шабазитами других районов (Deer a. oth, 1963) показало, что шабазит, состав которого точно соответствовал бы формуле $\text{CaAl}_2 \cdot \text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, по всей вероятности, очень редок. В данном случае, как и в большинстве других, по-видимому, имеет место замещение $(\text{Na}, \text{K}) \text{Si} \rightleftharpoons \text{CaAl}$ (Coombs a. oth., 1959).

Дифракционный спектр шабазита представлен на фиг. 14. Составление дифрактограмм данного образца (табл. 10) с эталонной (Михеев, 1957) показало хорошее совпадение основных линий.



Фиг. 13. Шабазит в пустотах андезито-базальта. Кяхтинский район. Натур. вел.



Фиг. 14. Рентгеновский спектр шабазита. Снят на дифрактометре УРС-50. Межплоскостные расстояния см. табл. 10

Слюдянский шабазит. Место взятия образца находится в 10 км к юго-востоку от пос. Слюдянка. Цеолиты локализируются в покрове третичных андезито-базальтов, залегающих на глубине примерно 40 м от дневной поверхности. Мощность покрова, по всей вероятности, около 25 м. Образец керна поднят с глубины 50 м. Структура породы порфирировая. Вкрапленники представлены пироксеном и оливином. Структура основной массы диабазово-офитовая, местами пойкилоофитовая. Плаггиоклаз основной массы (андезин № 52) замещается шабазитом. Моноклинный

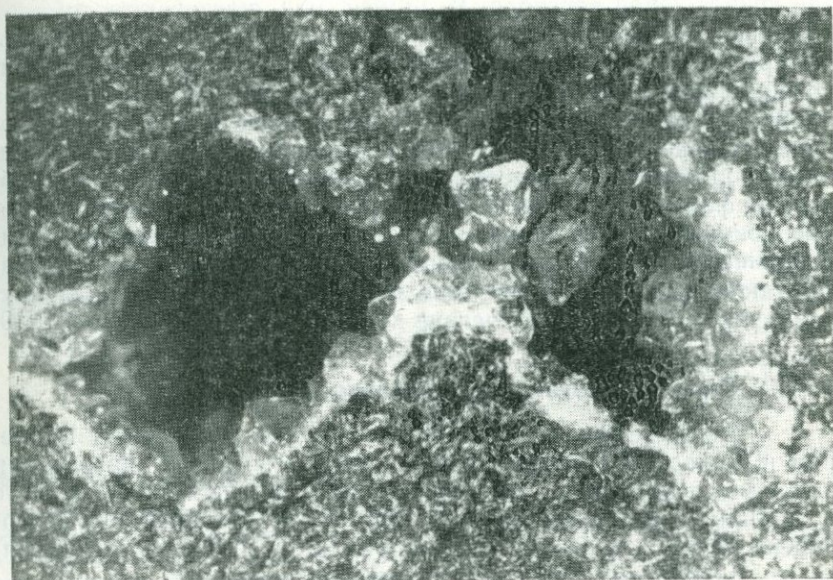
Таблица 10

Рентгенометрическая характеристика шабазита

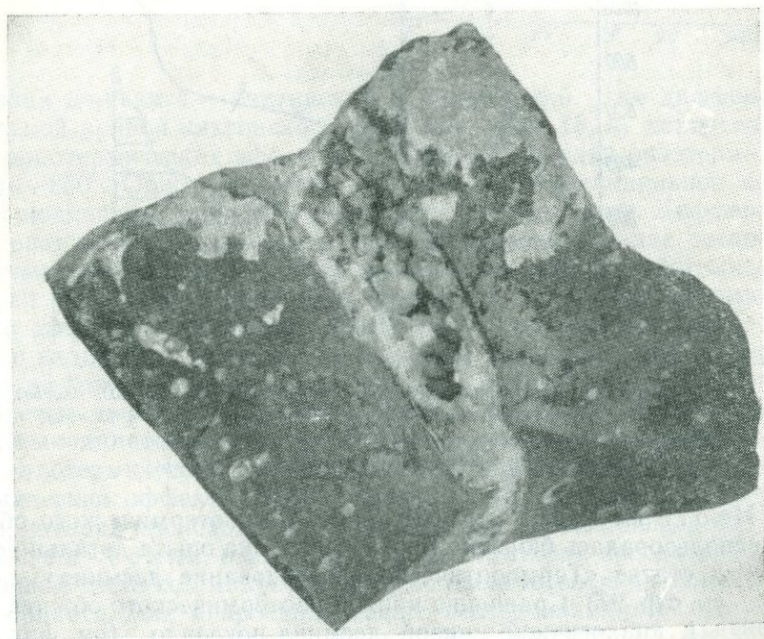
№ линии	<i>l</i>	<i>d</i>	№ линии	<i>l</i>	<i>d</i>	№ линии	<i>l</i>	<i>d</i>
1	29	10,28	21	50	2,875	40	7	1,765
2	57	9,32	22	14	2,831	41	21	1,719
3	14	7,75	23	14	2,754	42	7	1,686
4	18	6,89	24	14	2,670	43	6	1,661
5	11	6,35	25	25	2,600	44	9	1,641
6	11	6,11	26	7	2,566	45	5	1,581
7	29	5,53	27	25	2,498	46	18	1,552
8	32	4,98	28	6	2,331	47	6	1,513
9	32	4,74	29	17	2,298	48	5	1,497
10	11	4,67	30	6	2,273	49	9	1,480
11	100	4,29	31	7	2,154	50	6	1,469
12	18	3,96	32	16	2,082	51	6	1,456
13	25	3,85	33	7	2,053	52	7	1,448
14	29	3,78	34	11	1,982	53	7	1,443
15	43	3,56	35	7	1,908	54	8	1,412
16	22	3,46	36	7	1,900	55	6	1,399
17	25	3,44	37	14	1,864	56	6	1,359
18	36	3,21	38	7	1,846	57	6	1,357
19	21	3,17	39	32	1,801	58	5	1,340

Условия съемки: Fe — излучение; $RC = 4$; 200 имп/сек; 7 мА, 33 кВ, вращение 360 мм/час.

пироксен основной массы не изменен. Общее содержание в породе шабазита достигает 15%. Шабазит также выполняет первичные поры. Кристаллы имеют псевдокубический габитус (фиг. 15). Ребро куба 0,5—1 мм. Часты друзовидные сростки и двойники прорастания. Некоторые оптические константы шабазита приведены в табл. 9. Химический состав шабазита (в вес. %): SiO_2 — 47,27; Al_2O_3 — 19,92; FeO — 0,04; CaO — 8,94; Na_2O — 0,52; K_2O — 0,94; H_2O^+ — 13,70; H_2O^- — 8,16.



Фиг. 15. Кристаллы шабазита, нарастающие на стенках пустот. Образец андезито-базальта взят с глубины 50 км. Слюдянка. Увел. 15.

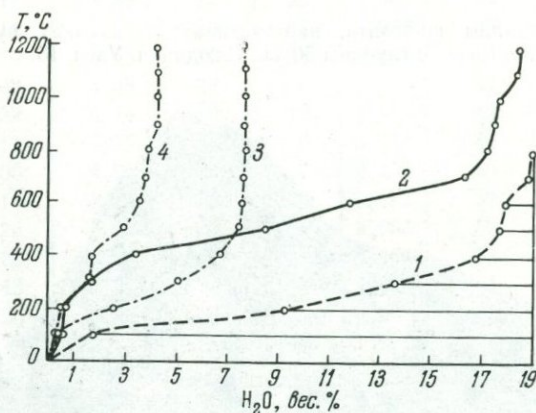


Фиг. 16. Трубочатая полость с кристаллами шабазита. Андезито-базальт. Среднее течение р. Чикой. Natur. вел.

Чикойский шабазит. Образец взят в андезито-базальтах, развитых на правобережье р. Чикой, у дер. Ново-Десятниково. Афирный андезито-базальт состоит из лейт плагноклаза (лабрадор № 50—52), реликтов моноклинного пироксена и неправильных зерен магнетита. Для исследования были взяты кристаллы шабазита из полости (фиг. 16). Полость имеет трубообразную форму. Ее длина 15 см, диаметр 1,5—2,5 см. Стенки полости покрыты кристаллами шабазита псевдокубического и ромбоэдрического габитуса. Размер ребра куба 1—7 мм. Шабазит также выполняет более мелкие пустоты и замещает плагноклаз основной массы. Оптические константы приведены в табл. 9.

Термооптическое исследование

Термические свойства шабазита детально изучены Барремом и Ланглеем (Barber, Langley, 1958_{1,2}). Кривые нагревания шабазита различных месторождений приводятся в работе Е. В. Рожковой (Рожкова и др., 1962). А. А. Ныркова и А. Г. Кобилева (1962) и ряда других авторов. Для исследования термических свойств нами был взят кяхтинский шабазит.



Фиг. 17. Кривые нагревания шабазита

1 — кривая содержания остаточной воды при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600 и 700° С; 2 — кривая дегидратации шабазита (режим нагревания 100° в 10 мин); 3 — кривая обезвоживания регидратированного шабазита (время регидратации 1 суток); 4 — кривая обезвоживания регидратированного шабазита (время 5 суток)

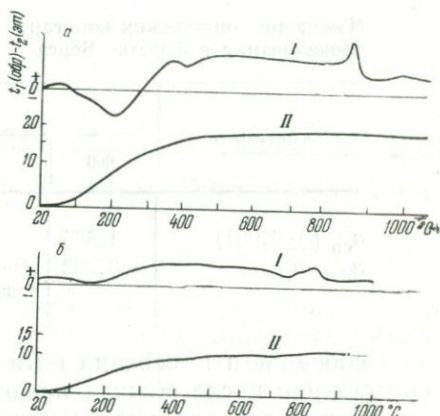
Изотермический обжиг. Для изотермического обжига использовалась бюретка Берга. Методика опыта детально описана в статье «Термооптическое исследование десмина» (см. наст. сб. стр. 97). Сравнение кривой изотермического обжига шабазита с аналогичной кривой десмина показало (см. фиг. 2 и фиг. 17), что шабазит более устойчив по отношению к темпера-

турному воздействию, чем десмин. В шабазите присутствует некоторое количество воды (1,2—1,5%), которое выделяется только при температуре 600° С. Характерно, что шабазит, выдержанный при температуре 600° С в течение одного часа, сохраняет способность к повторной регидратации. На фиг. 17 (кривые 2—4) видно, что выделение воды, поглощенной шабазитом в процессе регидратации при повторном нагревании, происходит при более высоких температурах, чем при первоначальном обжиге.

Д и ф ф е р е н ц и а л ь н ы й а н а л и з. Дифференциальные кривые были сняты на приборе конструкции А. И. Цветкова синхронно с кривыми потери веса (фиг. 18). Анализировались два

Фиг. 18. Кривые нагревания шабазита

а — дифференциальная кривая (I) и кривая потери веса (II) (кяхтинский шабазит);
б — дифференциальная кривая (I) и кривая потери веса (II) (слюдянский шабазит)



образца шабазита — кяхтинский и слюдянский. Для дифференциальной кривой кяхтинского шабазита (фиг. 18, *а*) характерны два эндотермических эффекта — 200 и 400° и один экзотермический — 860°. Общий характер профиля дифференциальной кривой слюдянского шабазита аналогичен предыдущему. Дифференциальная кривая слюдянского шабазита содержит две остановки: низкотемпературная (160°) эндотермическая; высокотемпературная (860°) экзотермическая. Отсутствие второго эндотермического эффекта дифференциальной кривой слюдянского шабазита, по-видимому, вызвано несоответствием между интенсивностью эффекта и количеством анализируемого вещества. Сопоставление дифференциальных кривых с кривыми потери веса и данными дилатометрии (кривая Берга) позволяет утверждать, что эндотермические реакции вызваны выделением воды. Экзотермический эффект связан с структурной перестройкой вещества, которая происходит при температуре, превышающей 600° С.

О п т и ч е с к и е о п р е д е л е н и я. Препарат исследовался в натровом свете под микроскопом и на спектрографе в инфракрасной области. Для микроскопического исследования образцы подготавливались следующим образом. Фракция 0,08—0,1 мм чисто

отобранного шабазита подвергалась обезвоживанию на приборе Берга. Образцы выдерживались в течение 1 час при температуре 600, 850 и 1200° С. После охлаждения в вакууме образцы помещались в эксикатор с электролитом. В данном случае таким электролитом являлась слабо разбавленная серная кислота. Давление паров воды над электролитом не превышало 0,02 мм рт. ст. Оптические измерения производились непосредственно после опыта и затем через 1, 2, 3, 4 и 5 суток пребывания образца в эксикаторе.

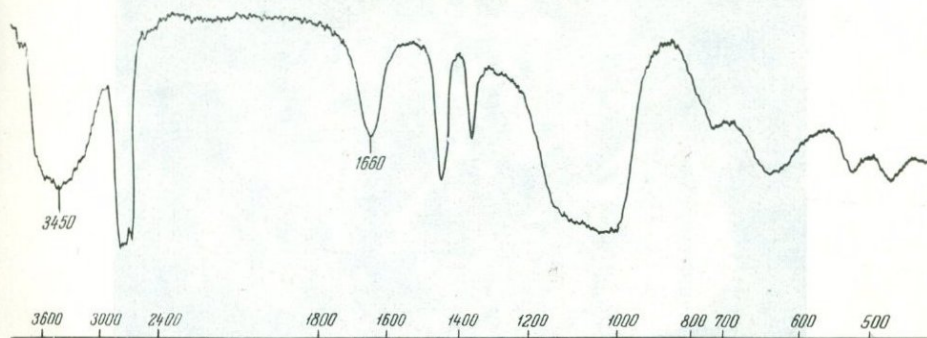
Таблица 11

Изменение оптических констант шабазита после изотермического прокаливания в бюретке Берга

Константы	Температура, °С		
	600	850	1200
$n_{\text{ср}} (\pm 0,001)$	1,465	1,513	1,516
$n_g - n_p$	~0,002	Изотропный, реже слабо анизотропный	Изотропный

Особенности изменения оптических констант шабазита непосредственно после обжига представлены в табл. 11. Для шабазита, прокаленного при температуре 600° С, характерно изменение n во времени. Через сутки пребывания в эксикаторе n этого образца достигло величины 1,474, через пятеро суток — 1,476. После пребывания некоторого времени на воздухе в том же образце средняя величина n возросла до 1,482. Повторное обезвоживание названных образцов (см. фиг. 17, кривые 3, 4) показало, что увеличение n сопровождается поглощением воды от 3,5 до 6,0% в зависимости от времени регидратации. Показатели преломления образцов, подвергнутых прокаливанию при температурах 850 и 1200° С, по прошествии того же времени остались неизменными. Вышеприведенные материалы свидетельствуют о следующем. Шабазит, прокаленный до 600°, сохраняет все особенности цеолитовой структуры неизменными или они меняются слабо. Обезвоживание минерала при температурах от 100 до 600° С вызывает постепенное уменьшение его показателя преломления. Обжиг шабазита при температуре 850° С вызывает изменение его структуры: минерал становится оптически изотропным и теряет способность к поглощению воды. Эти данные подтверждают ранее сделанный вывод о природе высокотемпературной экзотермической реакции на дифференциальной кривой. Экзотермический эффект следует связывать со структурными превращениями в минерале.

Для исследования на ИК-спектрографе был взят необработанный кристалл шабазита из Кяхтинского района. Методика спектроскопического исследования была такая же, как в предыдущем случае. Для ИК-спектра шабазита (фиг. 19) характерны



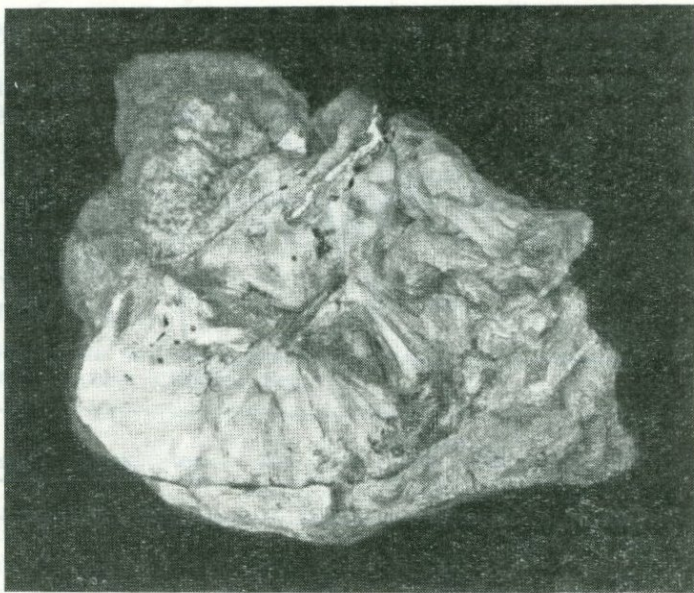
Фиг. 19. ИК-спектр естественного шабазита. Полосы 1660 и 3450 см^{-1} характеризуют молекулярную воду

две области поглощения, отнесенные за счет колебания групп ОН (1660 и 3450 см^{-1}). Полоса 1660 см^{-1} нами отнесена к деформационным колебаниям ОН в молекулах H_2O . Полоса 3450 см^{-1} соответствует валентным колебаниям молекулярной воды. Вышеприведенные данные по инфракрасной спектроскопии шабазита согласуются с результатами детальных исследований, приведенных в работе Г. В. Юхневича и Э. Э. Сендерова (1961).

ГЕЙЛАНДИТ

Гейландит — весьма распространенный цеолит. Однако минералогические свойства разновидностей гейландита изучены относительно слабо. Гейландит — один из немногих природных цеолитов, состав катионной группы которого насчитывает 5—6 оснований: Са, Mg, Sr, Ва, Na, К. Особый интерес представляют Sr — Ва — разновидности гейландита. В СССР месторождения гейландита известны в ряде районов Закавказья (Бемянкин, Петров, 1945; Гвахария, 1951), Урала (Барсанов, 1940; Свяжин, 1960). В последние годы появились данные о находках аутигенного гейландита в осадочных породах (Вишневская, 1961; Логвиненко и др., 1962). Наиболее полное описание гейландита приведено в работе Слаусона (Slawson, 1925).

Нами изучены три образца гейландита из разных районов Советского Союза: два из Закавказья (р. Уравели и участок Орали) и один из Сибири (р. Виви, бассейн Нижней Тунгуски).



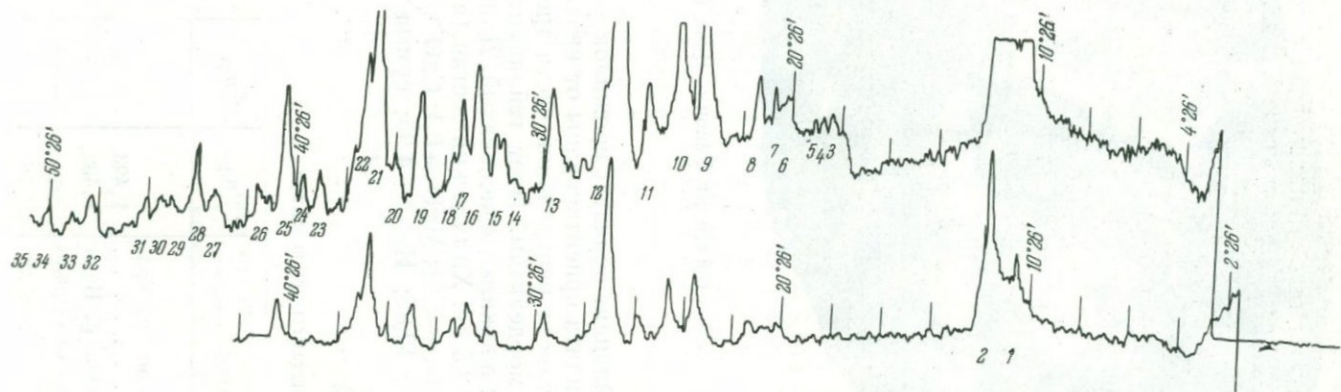
Фиг. 20. Агрегат пластинчатых кристаллов гейландита. Район р. Уравели, Закавказье. Увел. 1,5

Описание образцов

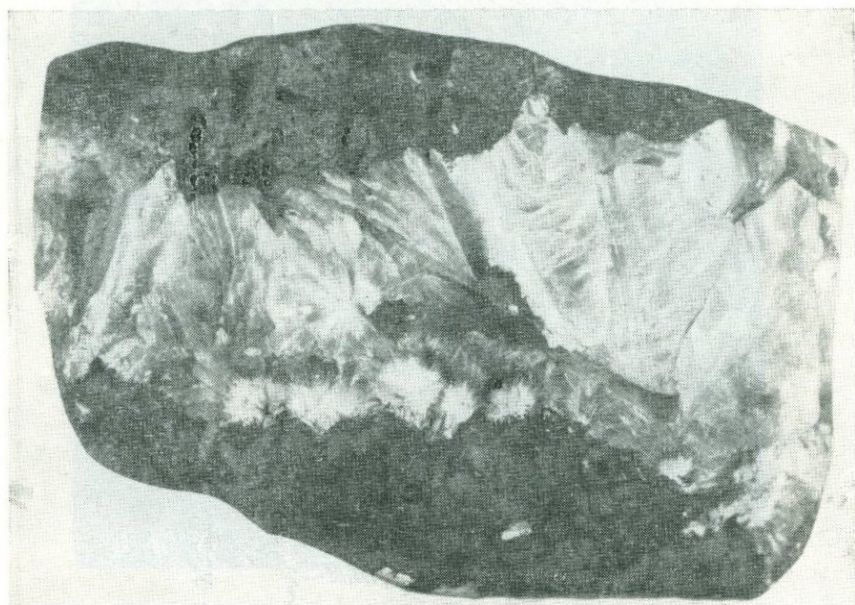
Гейландит р. Уравели. Гейландит залегает в эссекситах, обнажающихся на левом берегу р. Уравели. Эссекситы образуют дайкообразное тело (Белянкин, Петров, 1945). Гейландит выполняет прожилки и образует миндалины. Мощность прожилков 1—10 мм. Миндалины имеют эллипсообразную форму. Длинная ось эллипса ^{3/3}—4 см; короткая 0,5—2 см. Для гейландита характерны пластинчатые кристаллы (фиг. 20). Кравые части миндалин обычно сложены белым гейландитом, в центральных — преобладает его розовая разновидность. Длина пластинок 5—10 мм. Химический состав гейландита (в %): SiO₂ — 49,67; Al₂O₃ — 13,96; Fe₂O₃ — 0,08; MgO — 0,04; CaO — 7,78; BaO — 3,52; Na₂O — 7,90; H₂O⁺ — 12,09; H₂O⁻ — 4,59; сумма 99,63. Рентгенометрическая характеристика гейландита приведена в табл. 13 и на фиг. 21.

Встречаются также миндалины, в которых гейландит слагает наружную оторочку. Центральные части миндалин выполнены халцедоном.

Гейландит района р. Виви (Нижняя Тунгуска). Штуфной образец состоит из уникальных по величине пластинок гейландита, залегающих в зеленовато-серой туфогенной породе



Фиг. 21. Рентгеновский спектр гейландита. Снят на дифрактометре УРС-50. Условия съемки и значения d см. в табл. 13



Фиг. 22. Крупнопластинчатый гейландит. Район р. Виви (р. Нижняя Тунгуска). Умен. в 1,5 раза.

(см. фиг. 22). Гейландит образует прожилков мощностью 2—5 см. Пластинки гейландита ориентированы от краев трещины к центру. Свободные полости центральной части трещины в ряде случаев заполнены морденитом. Цвет гейландита светло-розовый, в краевых частях прожилка красноватый. Длина отдельных пластинок достигает 3,5 см. Химический состав (в %): SiO_2 — 50,00; Al_2O_3 — 14,92; Fe_2O_3 — 0,01; MgO — 0,1; CaO — 7,64; Na_2O — 8,10; K_2O — 0,6; H_2O^+ — 12,85; H_2O^- — 4,95; сумма 99,17.

Таблица 12

Оптические константы гейландитов

Образец	n_g	n_m	n_p	$n_{p \wedge a}$
Гейландит района р. Ур- вели	1,493	—	1,487	6°
Гейландит района р. Виви	1,499	—	1,493	—
Гейландит района Орали	—	1,488	—	—

Гейландит района Орали. При описании морденита из агатового месторождения Орали было упомянуто о присутствии в образце пластинчатого гейландита. Гейландит образует оторочку, инкрустирующую халцедоновый агрегат. Пластинка гейландита замещается тонкоигольчатым агрегатом морденита. Ввиду того, что гейландит занимает сравнительно небольшой объем образца (десятые доли процента) собрать достаточное количество материала для анализа не удалось. Однако рентгеновские и оптические определения были выполнены (табл. 12, 13).

Таблица 13

Рентгенометрическая характеристика гейландита

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
Образец района Уравели						Образец района Орали					
42	9,96	14	3,09	8	2,034	4	10,09	9	2,95	1	1,657
97	9,25	52	3,02	8	2,021	10	9,73	7	2,79	1	1,616
11	5,92	33	2,987	7	1,890	10	8,88	7	2,73	2	1,594
11	5,80	11	2,861	5	1,856	2	7,99	1	2,68	2	1,562
11	5,70	11	2,816	8	1,817	4	6,74	2	2,53	1	5,25
17	5,39	28	2,761	6	1,803	1	5,95	4	2,43	3	1,478
20	5,27	8	2,696	6	1,779	6	5,14	1	2,13	1	1,449
22	5,10	8	2,598	6	1,720	1	4,87	1	2,07	4	1,435
33	4,63	20	2,555	3	1,661	7	4,63	1	2,01	1	1,414
32	4,44	8	2,504	4	1,633	6	4,28	3	1,979	1	396
22	4,25	8	2,481	10	1,587		{3,95	3	1,955	1	386
100	4,03	8	2,451	8	1,548	10	{3,91	2	1,864	2	1,370
22	3,71	11	2,345	5	1,407	1	3,74	1	1,817	1	1,357
14	3,50	6	2,308	5	1,386	5	3,41	2	1,787	2	1,339
17	3,46	6	2,268	4	1,372	1	3,27	4	1,766	1	1,319
28	3,38	8	2,231	5	1,353	1	3,18	1	1,747	4	1,306
22	3,32	6	2,117	3	1,311	1	3,05	4	1,731	1	1,286
11	3,29	6	2,091	6	1,299	1	3,08	2	1,694	—	—
25	3,16	12	2,057								

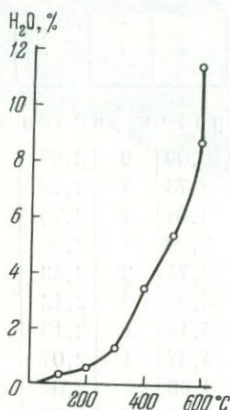
Условия съемки

Гейландит района р. Уравели: установка УРС — 50, Fe — излучение; РС — 4, 200 *имп/сек*; 7,5 *mA*; 33 *kV*; вращение 360 *мм/сек*, 0,5° в мин.
Гейландит района Орали: Дебаевская камера; 2R = 57,3; Fe — излучение.

Отдельные индивиды гейландита имеют форму пластинок длиной до 0,5 *мм* и толщиной 0,05 *мм*. n_p совпадает с удлинением минерала. Пластинки ориентированы таким образом, что ось N_p расположена примерно под прямым углом к поверхности пустот.

Термическое исследование гейландита

Поведение гейландита в процессе нагревания изучалось целым рядом исследователей (Slawson, 1925; Ныркoв, Кoбилев, 1962; Лoгвиненкo и др., 1962). В данной работе приведены две дифференциальные кривые, снятые на приборе конструкции А. И. Цветковa¹; синхронно с кривыми ДТА производилось определение потери веса образца. Для установления природы термовесовой кривой были проведены дилатометрические исследования на приборе Берга (фиг. 23). Реагентом, как и в предыдущих случаях, являлся гидрид Са. Данные дилатометрии подтверждают мнение предыдущих исследователей о том, что потеря веса в цеолите вызвана выделением воды. Дифференциальная кривая



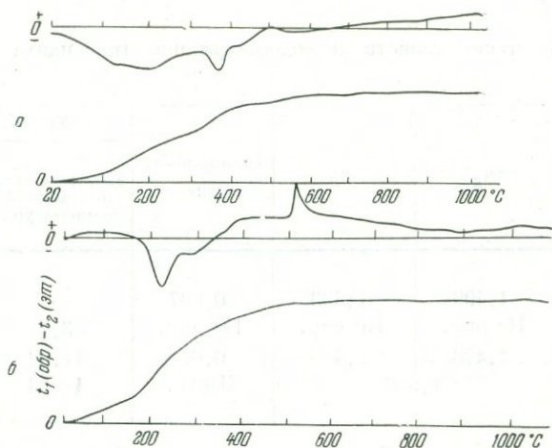
Фиг. 23. Дилатометрическая кривая гейландита. Снята на приборе Берга. Реагент — гидрид Са. Режим нагревания 100° в 10 мин

гейландита района р. Виви полностью совпадает с кривыми гейландитов из Исландии (Логвиненко и др., 1962), Венгрии (Donath, 1963) и других районов.

На кривой отчетливо выделяются три эндотермических (200, 360, 410°) и один экзотермический эффект (500°). Экзотермический эффект, по-видимому, вызван структурными изменениями цеолита.

Дифференциальная кривая закавказского гейландита имеет несколько иной характер (фиг. 24, б). Вместо широкого и плавного профиля кривой наиболее низкотемпературного эффекта, характерного для большинства гейландитов (30—300°, фиг. 24, а), мы наблюдаем резкий глубокий минимум (220°) в температурном интервале от 180 до 275°. Следующая эндотермическая реакция с минимумом при 290° выражена значительно менее четко; еще менее ясно выражен эндотермический эффект при 340°. Экзотермическая реакция выражена очень четко. Максимальная

¹ Аналитик Н. Ф. Соловьева, ИГЕМ АН СССР.



Фиг. 24. Кривые нагревания гейландита (дифференциальная и термовесовая)

а — гейландит района р. Виви (Западная Сибирь); б — гейландит района р. Уравели (Закавказье)

интенсивность реакции соответствует 515° . Разница термических свойств, по-видимому, обусловлена различием химического состава двух описанных минералов, в частности, различием состава обменных катионов и отсюда количественным различием в содержании воды.

Термооптическое исследование

Исследование иммерсионного препарата в поляризованном свете. Для исследования был взят гейландит района р. Виви. Материал был измельчен до размера частиц $0,05-0,1$ мм и подвергнут дегидратации на приборе Берга при постоянной температуре. На основании просмотра дифференциальной кривой были выбраны следующие температуры изотермического обжига: $200, 400$ и 600°C . В табл. 14 приведены результаты наблюдений по обезвоживанию гейландита. Образец выдерживался при заданной температуре в течение 1 час.

Из табл. 14 видно, что дегидратация гейландита в температурном интервале от 20 до 400°C вызывает уменьшение показателя преломления минерала. Двупреломление гейландита при этом несколько увеличивается. Полученные данные совпадают с наблюдениями других исследователей (Логвиненко и др., 1962; Slawson, 1925). Нагревание до температуры, превышающей 400°C , вызывает резкое возрастание n ; количество воды в цеолите при этом остается примерно постоянным. В данном случае, так же, как и в других цеолитах, скачкообразное изменение n , очевидно,

Таблица 14

Изменение оптических свойств и водосодержания гейландита по мере его дегидратации

Температура, °С	n_g	n_p	Двупреломле- ние	Количество воды	
				выделившееся при данной температуре	оставшееся в цеолите при данной температуре
20	1,499	1,493	0,007	—	14,88
200	Не опр.	Не опр.	Не опр.	3,7	11,48
400	1,478	1,468	0,01	11,32	3,56
600	1,503		Изотр.	11,33	3,55

связано со структурными превращениями в гейландите. Изменение структуры при нагревании отражается на дифференциальной кривой дегидратации, вызывая появление экзотермического максимума.

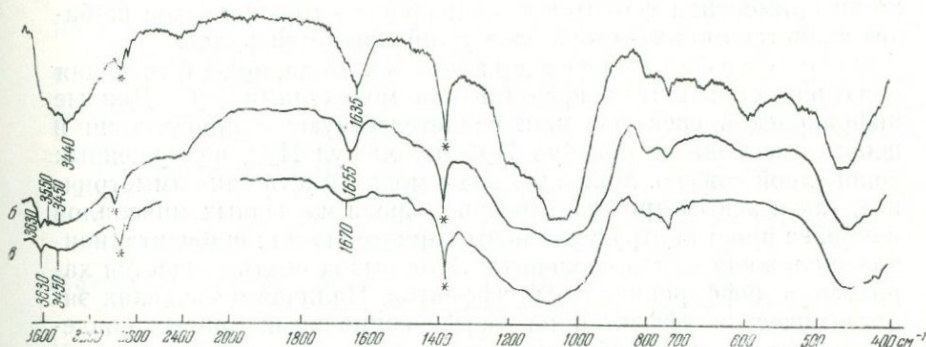
Данные инфракрасной спектроскопии. Для изучения в инфракрасной области были взяты три образца: природный гейландит (Ц-28), гейландит, дегидратированный при температуре 400° С (Ц-28-400) и 600° С (Ц-28-600). Спектры указанных образцов представлены на фиг. 25. Области поглощения, характеризующие колебания ОН в той или иной структурной комбинации, представлены в табл. 15.

Таблица 15

Частоты валентных и деформационных колебаний ОН-группировок в гейландите

Образец	Валентные колебания $\nu_{ОН}$, $см^{-1}$			Деформационные колебания $\delta_{ОН}$, $см^{-1}$
Ц-28		3400		1635
Ц-28-400	3630	3550	3450	1655
Ц-28-600	3630	3450		1670

Как видно из табл. 15, в гейландите присутствует молекулярная вода ($\delta_{ОН}$ 1635—1670 $см^{-1}$). Простой спектр естественного гейландита в области валентных колебаний, по-видимому, вызван перекрывающим действием полосы 3400 $см^{-1}$. Спектр частично дегидратированного гейландита в области деформационных колебаний по-прежнему характеризуется одним максимумом



Фиг. 25. Инфракрасные спектры гейландита

a — естественный гейландит; *б* — гейландит, выдержанный при температуре 400° С в течение 1 час; *б* — гейландит, выдержанный при температуре 600° С в течение 1 час; крестиком отмечены полосы поглощения масла

(1655 см^{-1}). В результате частичной дегидратации перекрывающее действие полосы 3400 см^{-1} снимается и выявляется весьма сложная структура воды (полосы 3630, 3550 и 3450 см^{-1}). Полоса 3630 см^{-1} свидетельствует о наличии свободных групп H_2O . Максимумы 3550 и 3450 см^{-1} могут характеризовать асимметричную молекулу H_2O , в которой различная длина связей ОН вызвана возмущающим действием кулоновских сил типа водородной связи.

Обезвоживание вызывает сдвиг полосы поглощения деформационных колебаний в сторону коротких длин волн. При этом несколько изменяется и структура самой воды. Наблюдения за областью колебания Si, Al — O-группировок свидетельствуют о наличии структурных превращений уже при температуре 400° С. Максимумы, характеризующие каркас, становятся размытыми (область 400—1300 см^{-1}).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термостойкость. Среди изученных минералов (натролит, сколецит, шабазит, гейландит) наибольшую термостойкость имеет шабазит. Судя по целому ряду материалов (результаты регидратации, изучения ИКС и т. д.), структура последнего не изменяется до температуры 600° С. Шабазит обладает способностью адсорбировать воду после длительного прокаливания при температуре до 600° С. В противоположность этому натролит испытывает структурные превращения примерно при температуре 500° С, сколецит в интервале от 300 до 500° и гейландит при температуре 500° С. Таким образом, с точки зрения возмож-

ности применения цеолитов как адсорбента горячих газов шабазит является одним из наиболее устойчивых минералов.

Особенности дегидратации. Вода, присутствующая в изученных цеолитах, представлена молекулами H_2O . Данные инфракрасной спектроскопии свидетельствуют о присутствии в цеолите свободных молекул H_2O и молекул H_2O , возмущенных водородной связью. Молекула воды может иметь как симметричное, так и асимметричное строение. Среди изученных минералов наиболее простая структура воды характерна для шабазита, наиболее сложная — для сколецита. Этот вывод подтверждается характером дифференциальных эффектов. Наличие нескольких эндотермических эффектов на дифференциальных кривых свидетельствует о скачкообразном выделении воды при нагревании минерала, причем структура воды при этом меняется. Например, в интервале от 20 до 500° дифференциальная кривая сколецита содержит два эндотермических максимума (280 и 500°). Данные ИКС свидетельствуют о том, что в этом температурном интервале происходит одновременное выделение трех типов воды. Однако взаимное расположение молекул и их внутренние структурные особенности по мере нагревания меняются (см. табл. 8). При нагревании в герметически замкнутой системе в сколеците (и других цеолитах) сохраняется некоторое количество воды, которое участвует в структурном превращении вещества. Структурное превращение сколецита (интервал 300 — 500°) происходит без плавления. Плавление минерала и его частичное вспучивание обычно происходит при более высоких температурах.

Разделение воды, присутствующей в цеолите при низких температурах, на адсорбционную и кристаллизационную носит искусственный характер. При низких температурах (до начальной температуры структурного превращения) вся вода, присутствующая в цеолите, является адсорбционной. По мере структурного превращения цеолита в процессе нагревания меняется положение воды в материале. Однако высокотемпературная вода, скорее, характеризует не исходный цеолит, а его новую форму, полученную в процессе нагревания. Нет также достаточно веских оснований для отнесения к кристаллизационной воде той ее части, которая выделяется при низких температурах и выделение которой вызывает изменение некоторых физических свойств цеолита, например его диэлектрической проницаемости. Наиболее точно структурные особенности минерала в процессе нагревания определяются по изменению его оптических свойств. Для всех изученных цеолитов характерно наличие двух ветвей изменения n в процессе нагревания. Уменьшение показателя преломления (низкотемпературная ветвь) связано с выделением воды, причем необратимых структурных превращений в цеолите при этом не происходит. Начало восходящей ветви изменения n соответствует началу структурной перегруппировки вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- Барсанов Г. П. К минералогии северной части Ильменского заповедника.— Труды Ильменского заповедника, 1940, вып. 2.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Петрография Грузии.— Изд-во АН СССР, 1945.
- Вишневская Т. Н. Десмин и гейландит из мезозоя восточной части Западно-Сибирской низменности (бассейн р. Турухан).— Инф. бюлл. Ин-та геол. Арктики, 1961, вып. 23.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Изд-во АН Груз. ССР, 1951.
- Логвиненко Н. В., Карякин П. И., Бергер М. Г., Кулеско Г. И. О минералах группы натролита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1963, 92, вып. 3.
- Логвиненко Н. В., Кулеско Г. И., Шуменко С. И. Исследование некоторых гидротермальных и осадочных гейландитов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
- Майер А. А., Варшал Б. Г., Мануйлова Н. С., Варламов В. П. Дегидратация некоторых цеолитов в вакууме и их регидратации в гидротермальных условиях.— В сб. «Труды Научно-исслед. ин-та местн. строит. материалов», 1963, № 27.
- Майер А. А., Мануйлова Н. С., Варшал Б. Г. Превращения натролита в гидротермальных условиях.— Докл. АН СССР, 1964, 154.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Гостехиздат, 1957.
- Неймарк И. Е., Растрененко А. И., Федоровская В. П., Плагинда А. С. Изменение адсорбционных свойств цеолитов в зависимости от степени обмена иона натрия на другие катионы.— В сб. «Синтетические цеолиты», М., 1962.
- Нырко А. А., Кобилев А. Г. Термоаналитическое изучение цеолитов.— Труды VI совещ. по эксперим. и техн. мин. и петрогр., 1962.
- Рожкова Е. В., Ершова К. С., Андрусенко Н. И. О воде в цеолитах.— Мин. сырье, 1962, вып. 6.
- Свяжин Н. В. Два цеолита из Мочалина Лога (в южной окон. Вишневогорского щелочного массива).— Труды Свердл. горн. ин-та им. В. В. Вахрушева, 1960, вып. 37.
- Симонов А. И. Сколецит.— В кн. «К минералогии северной части Ильменского заповедника».— Труды Ильменского заповедника, 1940, вып. 2.
- Юхневич Г. В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей.— Успехи химии, 1963, 32, вып. II.
- Юхневич Г. В., Карякин А. В., Хитаров Н. И., Сендеров Э. З. Сравнительная характеристика некоторых цеолитов методом инфракрасной спектроскопии и форма связи воды в натролите.— Геохимия, 1961, № 10.
- Юхневич Г. В., Сендеров Э. Э. Изучение состояния воды в некоторых цеолитах.— Геохимия, 1963, № 1.
- Ames L. L. Cation sieve properties of the open zeolites: chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite.— Amer. Mineral., 1961, 46, № 9—10.
- Barrer R. M., Langley D. A. 1. Reactions and stability of chabazitype phases, pt. III. Intracrystalline water.— J. Chem. Soc., 1958, № 11, 3034.
- Barrer R. M., Langley D. A. 2. Reactions and stability of chabazitype phases, pt. I. Ion-exchanged forms of Natural chabazite.— J. Chem. Soc., 1958, № 11, 3034.
- Coombs, Ellis A. D., Fyfe W. S., Taylor A. M. Zeolite facies with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1959, 17, p. 53.
- Deer, Howie, Zussman. Rock-forming minerals, 1963, 4.
- Donath E. A zeolitek termikus bomlasiinak vizsgalata DTA Mogszerrel.— Földtani Közlöny, 1963, 93, 1—158 old.

- Feilchenfeld H. The stretching frequency as a function of interatomic distance in straight hydrogen bonds.—Spectrochim. Acta, 1958, 12, 280.
- Hey M. H. Studies of the zeolites, pt. III. Natrolite and metanatrolite.—Min. Mag., 1932, n. 139.
- Hey M. H. Studies on the zeolites, pt IX. Scolecite and metascolecite.—Min. Mag., 1936, 152, 24.
- Peng C. J. Thermal analysis study of the natrolite group.—Amer. Min., 1955, 40, N 9—10.
- Slawson B. The thermo-optical properties of heulandite.—Amer. Min., 1925, 10.
- Walker G. The amygdale minerals in the tertiary lavas of Ireland. I. The distribution of chabazite habits and zeolites in the Garron plateau area, Country Antrim.—Min. Mag., 1951, 24, N 215.

**ТЕРМООПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ДЕСМИНА****ВВЕДЕНИЕ**

Десмин — один из наиболее распространенных в СССР минералов из класса цеолитов. По данным А. Е. Ферсмана, к началу 1908 г. (Ферсман, 1952) он был обнаружен в ряде районов тогдашней России: на Кольском полуострове, Кавказе, Урале, в Крыму, на Тимане, в бассейне Енисея, в Забайкалье, Амурской области и на Камчатке. В последующие годы указанный список был дополнен описанием сравнительно немногочисленных находок десмина на Урале (Шкабара, 1949; Подногин, Юдин, 1956; Шерстюк, 1956; Ярош, Ершова, 1960; Свяжин, 1960), в Западно-Сибирской низменности (Вишневская, 1961); в Закарпатье (Лазаренко, Сливко, 1961) и Забайкалье (Барабанов, 1955). В большинстве перечисленных работ десмин рассматривается как низкотемпературный гидротермальный минерал пегматитовых жил и поствулканических образований.

Перечень работ, посвященных изучению структурных особенностей десмина, его термических и оптических свойств, еще более ограничен. Первые исследования термических свойств десмина (стильбита) были произведены Мервином (Mervin, 1914), Бойтелем и Блашке (Beuttell, Blaschke, 1915). Позднее Миллиган и Уайзер (Milligan, Weiser, 1937) установили, что нагревание десмина до температуры 120°С при давлении 23 мм рт. ст. вызывает обратимые изменения в структуре минерала. Анализ дифференциальных кривых, полученных при обезвоживании десмина, был произведен Коицуми (Koizumi, 1953), а также Мэзоном и Гринбергом (Mason, Greenberg, 1954), описавшими два основных эффекта: эндотермический примерно при температуре 220°С и экзотермический при температуре 470°С. Исследование природы воды в десмине дано в работе Е. В. Рожковой и др. (1962). Особенности регидратации десмина под давлением насыщенного пара изучались Б. Г. Варшалом и др. (1963).

Настоящая работа посвящена изучению зависимости оптических свойств десмина от степени дегидратации минерала. Количественные определения содержания воды на приборе Берга произведены Н. М. Усенко. Кривые дифференциального анализа



а

б



в

Фиг. 1. Тунгусский десмин, натур. вел. (а), забайкальский десмин, натур. вел. (б), полисинтетические двойники, тунгусский десмин, с анализатором, увел. 150 (в)

и дифрактограммы были сняты в соответствующих лабораториях ИГЕМ АН СССР. Спектроскопическое исследование десмина в инфракрасной области производилось В. И. Панеш.

ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Изучение термических и оптических свойств минерала производилось на образце десмина из Забайкалья (правобережье р. Чикой). Для сравнения приведена характеристика некоторых минералогических особенностей десмина из района Нижней Тунгуски (р. Таз-Тарутях).

Забайкальский десмин представлен крупными кристаллами, образующими друзовидные сростки (фиг. 1, б) в пустотах андезитобазальтового порфирита. Длина отдельных индивидов достигает 1,5—2,2 см. Под микроскопом отчетливо заметно двойниковое строение. Двойниковый шов ориентирован параллельно удлинению кристалла.

Тунгусский десмин образует друзовидные сростки и корки на обломках брекчированных пород (фиг. 1, а), развитых

Таблица 1

Химический состав и оптические свойства десминов

Компоненты	Забайкальский десмин	Тунгусский десмин
SiO ₂	54,01	55,55
TiO ₂	Сл.	Не обн.
Al ₂ O ₃	17,77	12,18
Fe ₂ O ₃	0,4	3,70
FeO	Не обн.	Сл.
MnO	Сл.	—
MgO	0,10	0,82
CaO	8,24	8,70
K ₂ O	0,17	0,07
Na ₂ O	1,36	0,71
H ₂ O ⁺	14,26	15,24
H ₂ O ⁻	4,24	3,36
Сумма	100,19	100,33
<i>n_g</i>	1,507±0,001	1,508±0,001
<i>n_m</i>	—	1,503±0,001
<i>n_p</i>	1,495±0,001	1,499±0,001
2 <i>V</i>	—	41 (—)

Таблица 2

Рентгенометрическая характеристика десминов

Тунгусский			Забайкальский			Эталон (Елисеев, Милашевский, 1961)			
№ линии	<i>I</i>	<i>d</i>	№ линии	<i>I</i>	<i>d</i>	№ линии	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1	11	11,1	—	—	—	—	—	—	—
2	70	10,07	1	21	10,28	1	100	9	10,35
3	10	9,10	2	64	9,40	2	020	10	9,166
4	10	6,8	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	3	14	5,52	—	—	—	—
5	9	5,3	4	18	5,43	—	—	—	—
6	10	5,20	—	—	—	—	—	—	—
7	28	4,60	5	29	4,90	3	222	6	4,720
8	30	4,50	6	36	4,52	—	—	—	—
9	18	4,20	7	14	4,31	4	311	2	4,276
10	162	4,05	8	100	4,09	5	041	10	4,046
11	14	3,72	9	16	3,77	6	203	2	3,751
12	10	3,48	10	11	3,51	7	242	1	3,496
13	—	—	11	21	3,41	—	—	—	—
—	22	3,38	12	21	3,35	—	—	—	—
14	31	3,18	13	23	3,20	8	422	6	3,186
15	125	3,02	14	86	3,04	9	060	8	3,025
16	12	2,871	—	—	—	—	—	—	—
17	30	2,769	15	37	2,796	10	351	4	2,791
18	7	2,715	16	14	2,739	—	—	—	—
19	7	2,595	17	14	2,515	—	—	—	—
20	16	2,561	—	—	—	11	334	2	2,557
21	9	2,510	18	32	2,493	12	533	2	2,465
22	5	2,457	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	19	11	2,355	13	331	1	2,364
23	10	2,348	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	20	7	2,239	—	—	—	—
24	8	2,216	—	—	—	—	—	—	—
25	7	2,122	21	8	2,127	—	—	—	—
26	8	2,096	22	9	2,109	—	—	—	—
27	9	2,063	23	10	2,068	—	—	—	—
28	7	2,034	24	10	2,033	14	464	2	2,033
29	9	2,015	25	7	1,9006	—	—	—	—
30	9	1,892	26	6	1,876	—	—	—	—
31	70	1,821	27	21	1,828	—	—	—	—
—	—	—	28	9	1,809	—	—	—	—
32	6	1,780	29	8	1,781	15	—	2	1,780
33	7	1,731	30	8	1,731	16	2	446	1,735
34	8	1,691	31	7	1,676	—	—	—	—
35	5	1,636	32	5	1,639	—	—	—	—

Условия съемки. Тунгусский десмин: Cu , $RC - 4$; $\{10$ мА; 42 кВ; 1000 имп/сек, вращение 360 мм/час. Забайкальский десмин: Fe , $RC - 4$; 7—5 мА; 33 кВ; 200 имп/сек; вращение 360 мм/час.

в районе тектонического разлома Таз-Тарутях. Цвет кристаллов светло-розовый. Длина не превышает 10 мм. Для тунгусского десмина характерны полисинтетические двойники, ориентированные перпендикулярно удлинению кристалла (фиг. 1, в).

Химический состав указанных образцов и их оптические свойства приведены в табл. 1.

Рентгенографическая характеристика десминов представлена в табл. 2. Сравнение с эталоном показывает наличие наиболее интенсивных отражений от граней (100), (020), (041) и (060).

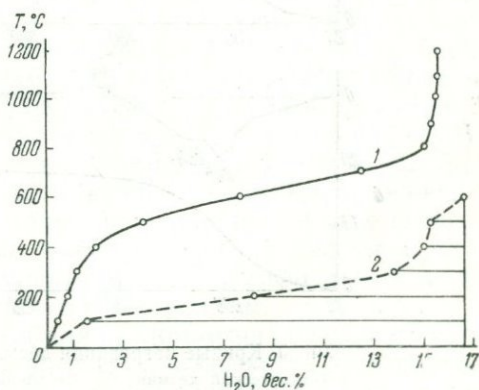
ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕСМИНА

Изотермический обжиг

Для изучения поведения цеолита в процессе длительного нагревания был взят забайкальский десмин. Обезвоживание минерала производилось в бюретке Берга. Действие прибора основано на способности паров воды, выделяющихся при нагревании образца реагировать с гидридом Са. Образующееся в процессе реакции эквивалентное количество H_2 определяется по положению ртутного шарика, свободно перемещающегося вдоль стеклянной трубки. Последняя при помощи резинового шланга соединена с ампулой, содержащей образец. Вся система герметизирована. Таким образом, образец в процессе нагревания находится в атмосфере водяного пара. Постоянство объемных соотношений

Фиг. 2. Результаты обезвоживания забайкальского десмина в бюретке Берга

1 — кривая дегидратации десмина; 2 — кривая равновесного содержания воды при температурах 100, 200, 300, 400, 500, 600° С



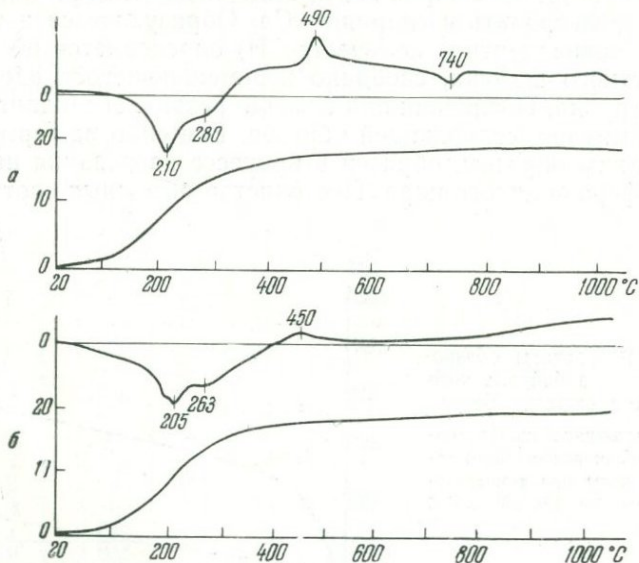
при длительной выдержке свидетельствует об установлении динамического равновесия между парами воды и гидридом Са.

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Тонко раздробленный, но не растертый минерал помещался в ампулу. Образец обжигался при температурах 100, 200, 300, 400, 500 и 600° С. Нагревание десмина осуществлялось следующим обра-

зом. Производился быстрый нагрев муфеля (100° в 3—5 мин) до заданной температуры. Затем при этой температуре образец выдерживался в течение 3 час. Результаты опытов приведены на фиг. 2. Кривая 1 характеризует особенности дегидратации десмина при быстром нагреве образца (100° в 10 мин). Сопоставление кривых 1 и 2 показывает, что быстрое нагревание образца вызывает растягивание интервала выделения низкотемпературной воды до довольно высоких температур. Практически полное обезвоживание десмина может быть достигнуто при температуре 600° С.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЕСМИНА

Дифференциальные кривые (фиг. 3) сняты на приборе конструкции А. И. Цветкова¹. Величина навески соответствовала 102 мг. Дифференциальная кривая тунгусского образца характеризуется наличием двух эндотермических ($210, 280^{\circ}$ С) и од-



Фиг. 3. Кривые нагревания десмина
а — тунгусский десмин; б — забайкальский десмин

ной экзотермической (490° С) реакций. Для забайкальского десмина характерен экзотермический эффект при температуре 450° С; высокотемпературная эндотермическая реакция на этой кривой отсутствует.

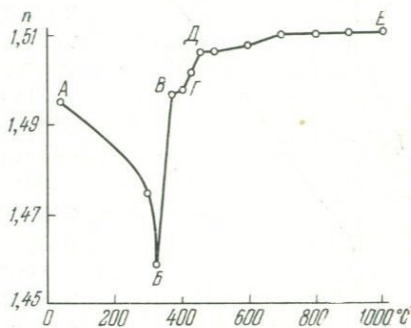
¹ Аналитик Н. Ф. Соловьева.

ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕСМИНА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ И РЕГИДРАТАЦИИ

Для выяснения физической сущности термических реакций (фиг. 3) нами были поставлены дополнительные опыты по обезвоживанию минерала. Для исследования был взят забайкальский десмин. Минерал измельчался до фракции 0,05—0,1 мм и подвергался изотермическому обжигу в бюретке Берга при температурах 300, 325, 380, 400, 425, 450, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000° С. Время обжига составляло 3 час. После обжига материал

Фиг. 4. График изменения светопреломления десмина при нагревании

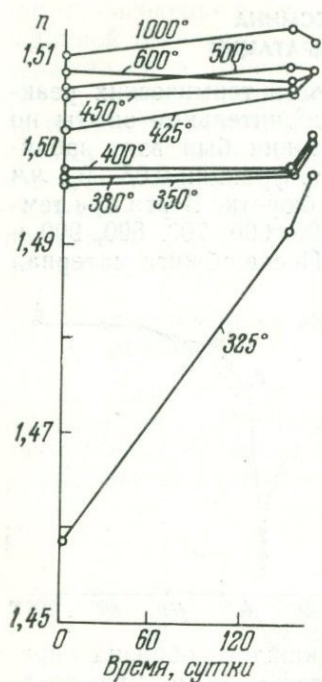
А — n исходного образца; В — соответствует 325° С; Б — 380° С; Г — 400° С; Д — 450° С; Е — 1000° С



просматривался под микроскопом. Для каждого образца определялся наименьший показатель преломления. Изменение показателя преломления после обжига при перечисленных выше температурах показано на фиг. 4. При нагревании образца до температуры 329° С наблюдается плавное уменьшение n . Характерно, что двупреломление для всех точек кривой АВ сохраняет примерно постоянные значения, оно изменяется от 0,008 до 0,01. После нагревания образца до температуры 380° С оптические свойства десмина изменяются скачкообразно; n возрастает до $1,498 \pm 0,001$. Двупреломление минерала падает примерно до 0,001—0,002. Аналогичные параметры были зафиксированы в образце, обожженном при температуре 400° С. В дальнейшем при повышении температуры нагревания оптические свойства минерала меняются постепенно. Величина двупреломления минерала уменьшается, и при температуре 700° С он становится изотропным.

После определения показателя преломления образцы дегидратированного минерала были помещены в эксикатор на 5 месяцев. За это время давление паров воды над серной кислотой изменилось от 0,02 до 0,1 мм рт. ст. О количестве воды, поглощенной цеолитом за данный период, можно судить при рассмотрении табл. 3.

Поглощение минералом воды привело к изменению его оптических свойств (фиг. 5). Образец, обезвоженный при температуре 325° С, после 5 месяцев выдержки в эксикаторе поглотил 10,18% воды. Регидратация цеолита сопровождалась увеличени-



Фиг. 5. Зависимость оптических свойств десмина от времени регидратации и температуры обжига. Цифрами обозначены температуры изотермического обжига образца

ем его показателя преломления (n_p). После 8-дневной выдержки на воздухе этот образец полностью восстановил свои оптические свойства. Иная картина характерна для образца, дегидратация которого протекала при температурах 350, 380° С и более высоких.

На фиг. 5 отчетливо видно скачкообразное изменение адсорбционных свойств минерала в температурном интервале от 325 до 350, 380° С. Для минеральной фазы, устойчивой в температурном интервале от 350 до 400° С, адсорбционные свойства сохраняют примерно постоянные значения. Повышение температуры до 425° С вызывает новый скачок в изменении адсорбционных свойств, и далее происходит их плавное изменение в сторону уменьшения количества поглощаемой воды.

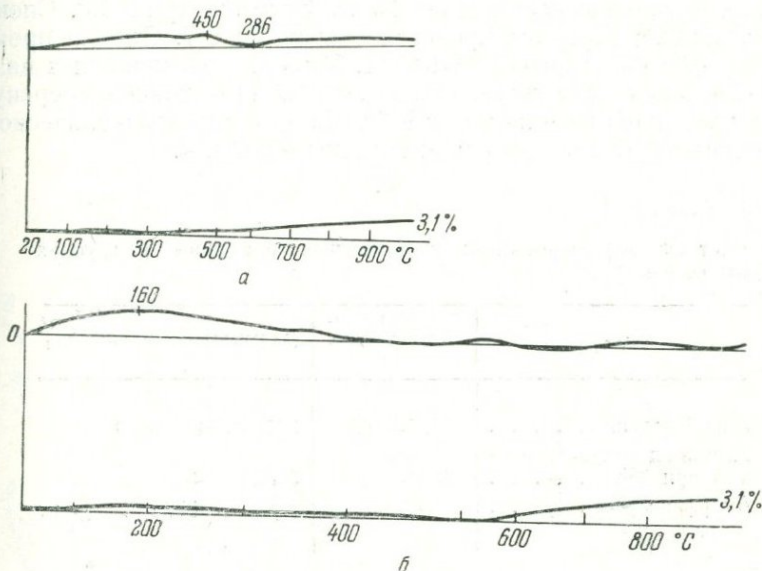
Приведенные данные свидетельствуют о двух температурных интервалах скачкообразного изменения свойств десмина. Первый интервал соответствует 350—380° С, второй — 400—450° С. По всей вероятности, первый интервал соответствует температуре фазового перехода десмина в новую более высокотемпературную модификацию, второй — соответствует переходу высокотемпературной модификации в аморфную фазу. Характерно, что на дифференциальной кривой десмина (см. фиг. 3, б) в интервале темпе-

Таблица 3

Количество воды, адсорбированной цеолитом за 5 месяцев после обжига при определенных температурах

Количество воды, вес. %	325°	380°	400°	425°	450°	700°
H ₂ O ⁺	9,16	4,88	4,88	2,17	2,65	0,21
H ₂ O ⁻	1,02	—	0,14	0,00	0,71	1,67

ратур от 380 до 500° С наблюдается экзотермический максимум. Авторы считают, что экзотермическая реакция при температуре 450° С на дифференциальной кривой вызвана фазовым превращением: низкотемпературный десмин → высокотемпературная фаза.



Фиг. 6. Кривые нагревания предварительно дегидратированного десмина
а — дегидратированный десмин ($T_{\text{обж}} = 360^\circ \text{С}$, время 3 час, характерен экзотермический эффект при температуре 450° С); *б* — то же ($T_{\text{обж}} = 380^\circ \text{С}$, время 3 час); экзотермическая реакция (450° С) на второй кривой отсутствует

Для проверки этого предположения проделали следующий опыт. Были приготовлены два образца. Первый выдерживался в трубке Берга длительное время (3 час) при температуре 360° С, второй — при 380° С. Дегидратированные цеолиты были подвергнуты дифференциальному термическому анализу (фиг. 6). На первой кривой ($T_{\text{обж}} = 360^\circ \text{С}$) экзотермический эффект сохраняется, на второй он отсутствует ($T_{\text{обж}} = 380^\circ \text{С}$). Приведенные факты свидетельствуют о том, что во время обжига при 380° фазовое превращение полностью завершилось. Экзотермическая реакция на кривой нагревания дегидратированного десмина отсутствует. Оптические константы новой минеральной фазы, образующейся в температурном интервале от 360 до 380°, представлены ниже:

$n_{\text{ср.}}$	Двупреломление	$2V$
1,498	0,001 — 0,002	80° (+)

ДАННЫЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для спектроскопического исследования в инфракрасной области были взяты три образца: сырой забайкальский десмин, десмин, обожженный при температуре 380°C , и аморфное вещество, образовавшееся после обжига десмина при 1000° . Спектры названных образцов представлены на фиг. 7. Съемка производилась на спектрографе ИКС-14. Минерал растирался в вазелиновом масле и в виде пасты, содержащей тонкодисперсную фазу, наносился на пластинку КВг. Данные спектроскопического исследования ОН-группировок сведены в табл. 4.

Таблица 4

Частоты деформационных и валентных колебаний в группах ОН (в см^{-1})

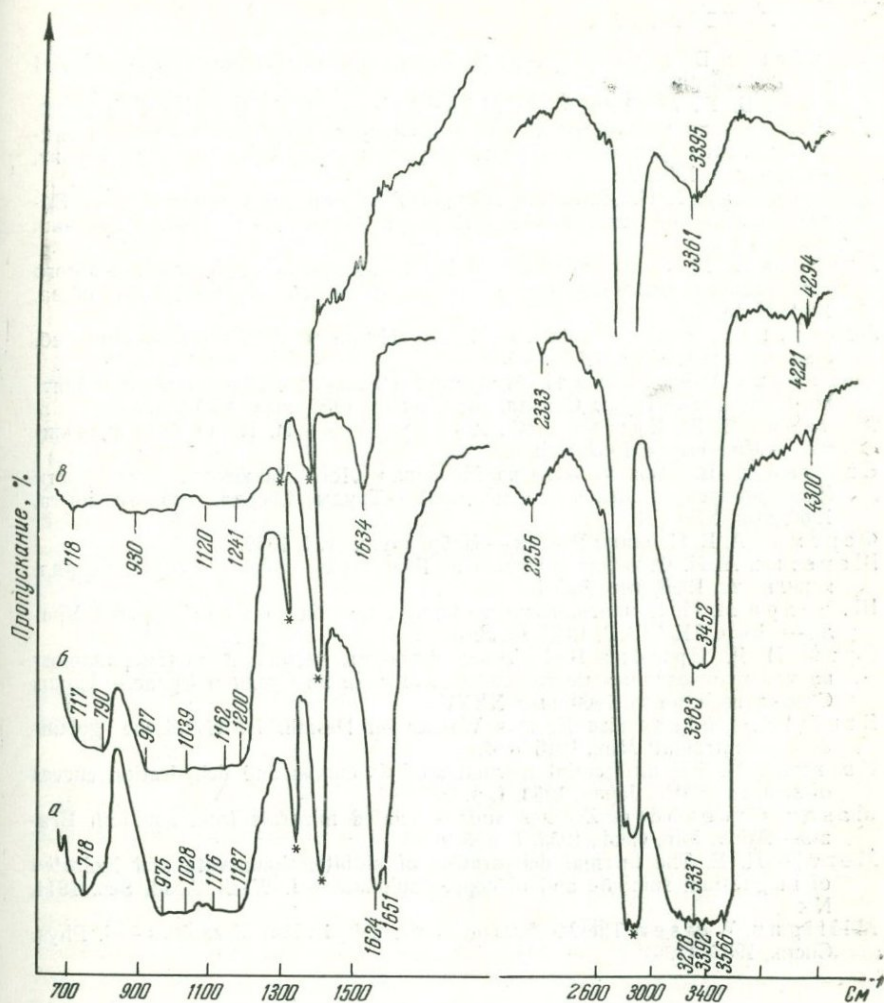
Образец	Деформационные колебания $\delta_{\text{ОН}}$	Валентные колебания $\nu_{\text{ОН}}$
Сырой десмин	1624—1651	3278—3540—3420
Десмин, дегидратированный при 380°	1634—1651	3383 3452
Аморфная фаза	—	3395

Для природного десмина характерно наличие молекулярной воды ($\delta_{\text{ОН}} = 1624, 1651 \text{ см}^{-1}$). Широкая область валентных колебаний H_2O свидетельствует о наличии ряда структурных группировок молекулярной воды. Для высокотемпературной минеральной фазы характерно присутствие весьма ограниченного числа структурных группировок H_2O (узкая область $\nu_{\text{ОН}}$ молекулярной воды). Для стеклообразной фазы также характерно наличие молекулярной воды ($\nu_{\text{ОН}} = 3395$).

ВЫВОДЫ

1. В атмосферных условиях десмин устойчив до температуры 325°C . Частично дегидратированный десмин при температуре 325°C по истечении некоторого времени полностью восстанавливает свои свойства.

2. В температурном интервале $350\text{—}380^{\circ}$ происходит образование высокотемпературной фазы. Названный процесс вызывает появление эффекта экзотермической реакции на дифференциальной кривой. Процесс фазового превращения протекает скачкообразно.



Фиг. 7. Инфракрасные спектры поглощения десмина

a — сырой десмин; *b* — десмин, обожженный при температуре 380° С; *v* — оптически аморфная фаза, образовавшаяся при плавлении десмина

3. Для цеолитной воды характерны следующие частоты в области валентных колебаний: 3200—3300 $см^{-1}$. Полоса поглощения около 3400 $см^{-1}$ соответствует высокотемпературному типу воды.

ЛИТЕРАТУРА

- Барабанов В. Ф. Стеллерит из Букукинского месторождения.— Докл. АН СССР, 1955, 100, № 1.
- Варшал Б. Г., Майер А. А., Мануйлова Н. С., Варламов В. П. Дегидратация некоторых цеолитов в вакууме и их регидратация в гидротермальных условиях.— Труды Научно-исслед. ин-та местных строит. материалов, 1963, 27.
- Вишневская Т. Н. Десмин и гейландит из мезозоя восточной части Западно-Сибирской низменности.— Информ. бюлл. Ин-та геол. Арктики, 1961, вып. 23.
- Елисеев Э. Н., Милашевский В. В. Методика рентгенометрического исследования моноклинных минералов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- Лазаренко Э. А., Сливко М. М. Цеолиты Закарпатья.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1961, № 15.
- Подногин А. К., Юдин И. А. Десмин и кальцит с Шарташского гранитного массива.— Труды Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. XXXV.
- Рожкова Е. В., Ершов К. С., Андрущенко Н. И. О воде в цеолитах.— Мин. сырье, 1962, вып. 6.
- Свяжин Н. В. Два цеолита из Мочалина Лога (в южной оконечности Вишневогорского щелочного массива).— Труды Свердл. горного ин-та, 1960, вып. XXXVII.
- Ферсман А. Е. Цеолиты России.— Избр. труды, т. I, 1952.
- Шерстюк А. И. Флюорит и десмин из Режевского района.— Труды Свердл. горн. ин-та, 1956, вып. XXVI.
- Шкабара М. Н. К минералогии десмина и молибденита из Северного Урала.— Докл. АН СССР, 1949, 19, № 3.
- Ярош П. Я., Ершова В. Г. Топаз, флюорит, десмин и монтмориллонит из медноколчеданных месторождений Левихи на Среднем Урале.— Труды Свердл. горн. ин-та, 1960, вып. XXXV.
- Beutell A., Blaschke K. Das Wasser im Desmin ist chemische gebunden.— Centrablatt Min., 1915, p. 4.
- Koizumi M. The differential thermal analysis curves and dehydration curves of zeolites.— Min. Japan, 1953, 1, p. 36.
- Mason Greenberg. Zeolites and associated minerals from southern Brazil.— Arkiv. Min. Geol., 1954, 1, p. 519.
- Mervin H. E. The thermal dehydration of stilbite, thaumasite and hydrates of magnesium sulphate and of copper sulphate.— J. Wash. Acad. Sci., 1914, N 4.
- Milligan, Weiser. The Mechanism of the dehydration of zeolites.— J. Phys. Chem., 1937, 41.

информация — в 1972 году опубликована в журнале «Известия Академии наук СССР»

— до в настоящее время опубликована в журнале «Известия Академии наук СССР»

— эмиссия в 1972 году опубликована в журнале «Известия Академии наук СССР»

— информация опубликована в журнале «Известия Академии наук СССР»

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЦЕОЛИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ШАРОВЫХ ЛАВ СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. Н. ТУНГУСКИ

Изучение шаровых лав, развитых в бассейне среднего течения р. Н. Тунгуски, по течению р. Дегигли, в 90 км от пос. Тура, и по ручью Чегарэ, в 54 км от пос. Тура, позволило автору указать ряд особенностей шаровых лав. Во-первых, эти лавы слагают иногда не весь лавовый поток, а только его часть; во-вторых, наблюдается ряд особенностей верхнего и нижнего контакта потоков шаровых лав, имеющих значение для суждения об их генезисе. Кроме того, изучено распределение в лавовом потоке отдельных структур, а также пустот, содержащих цеолитовую минерализацию.

Оба изученных участка расположены в пределах области развития трапповых пород нижнего триаса. Слагающие их породы относятся к низам существенно лавовой нидымской свиты — средней во всем трехчленном делении местной трапповой толщи.

Характерной особенностью пород изученной нижней подсвиты нидымской свиты, кроме преобладания лав и малой мощности туфовых прослоев (единичные метры), является присутствие шаровых лав и богатая минерализация пустот в породах. Мощность подсвиты примерно 80—140 м. Верхняя подсвита той же нидымской свиты отличается несколько большей ролью прослоев туфов, которые здесь достигают 30 м мощности, а также большей выдержанностью лавовых потоков. Мощность верхней подсвиты того же порядка, что и нижней. Покрываются нидымские породы кочечумской, также существенно лавовой, свитой мощностью до 100—110 м, а подстилаются корвучанской, в основном туфовой толщей мощностью до 90 м.

В процессе детального изучения каждого участка лавовые потоки нумеровались снизу вверх, причем отдельный номер давался явно самостоятельному, достаточно выдержанному потоку. Отдельные небольшие, быстро выклинивающиеся лавовые покровы, которые, как можно предполагать, не самостоятельно изливались, а образовались в результате изливания дополнительных порций лавы на лаву, более ранних этапов того же извержения, обозначаются тем же номером, но с дополнительной буквой. К сожалению, хотя отдельные потоки прослежены на довольно

большом расстоянии, тем не менее нет полной уверенности, что потоки, обозначенные на разных участках одним и тем же номером, являются одним и тем же потоком или хотя бы одновременны.

Строение каждого базальтового потока в разрезе более или менее закономерно. В нем можно различать нижнюю и верхнюю закаленные пористые (шлакоподобные) части и плотную центральную часть, присутствующую независимо от мощности потока, которая колеблется от 3 до 35 м.

Более детально строение потока, не содержащего шаровых лав, можно описать следующим образом. Залегающий в основании потока мелкозернистый базальт имеет мощность порядка 0,5 м и содержит редкие миндалины, выполненные кальцитом и халцедоном. Выше по разрезу этот базальт постепенно переходит в среднезернистый плотный, лишенный пор столбчатый базальт (диаметр столбов до 2,5 м), который слагает более половины мощности всего потока. Далее кверху в этом плотном базальте появляются редкие миндалины до 2,5 см в поперечнике, опять-таки с халцедоновым и кальцитовым выполнением. Такие породы у местных геологов получили название миндалекаменных базальтов. Выше количество миндалин в породе увеличивается, а в основной массе увеличивается количество стекла, и миндалекаменные базальты переходят в мандельштейновые базальты¹, которые обычно слагают самую кровлю потока и имеют мощность до 2,5 м. Отдельность глыбовая.

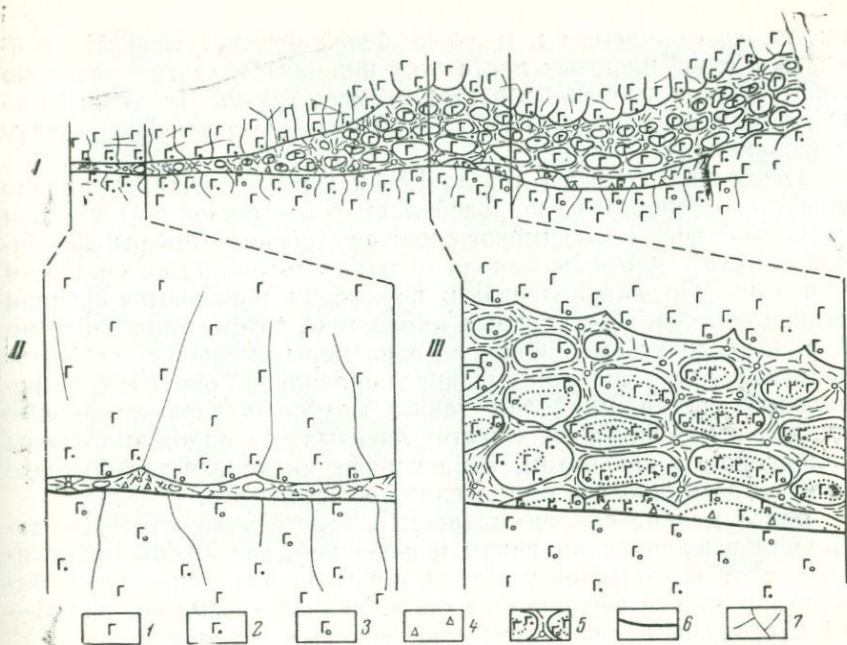
Иногда в лавовом потоке могут появляться зоны шаровых лав, которые встречаются, однако, далеко не во всех потоках. Так, на участке Чегарэ из обнажающихся здесь семи потоков (4, 4а; 5, 5а, 5б, 6 и 7) только два (5 и 5б) содержат участки шаровых лав. Из девяти потоков, выделенных на участке Дегигли (2, 3, 4, 4а, 4б, 5, 5а, 5б и 6), только три из них (4, 5 и 6) имеют в основании линзы шаровых лав.

Ниже описываются некоторые наиболее интересные по условиям залегания или характеру минерализации участки шаровых лав.

ЛИНЗА ШАРОВЫХ ЛАВ В НИЗАХ 5-ГО ПОКРОВА УЧАСТКА ЧЕГАРЭ

Главная особенность этой линзы заключается в форме ее залегания. В имеющихся обнажениях удалось проследить ее выклинивание к северо-востоку и рассечение зоной шаровой лавы сплошного (столбчатого) потока на юго-западе. Создается впе-

¹ Здесь и далее автор различает мандельштейновые и миндалекаменные базальты: в первых больше миндалин, чем во вторых. Конечно, такое разделение может быть принято только как местный термин, в общей петрографической терминологии оба эти термина рассматриваются как синонимы. (Прим. ред.)



Фиг. 1. Строение линзы шаровых лав в нижней части пятого потока участка Чергарэ

I — горизонтальный масштаб 1 : 600, вертикальный 1 : 300; *II—III* — горизонтальный масштаб 1 : 200, вертикальный 1 : 150; 1 — мандельштейновые базальты; 2 — миндалекаменные базальты; 3 — базальты; 4 — туффиты; 5 — шаровые лавы; 6 — граница между потоками; 7 — важнейшие трещины отдельности в лаве

чатление, что шаровые лавы сформировались вдоль некоторого разлома всего лавового потока. На прилагаемой зарисовке (фиг. 1) показано строение этой линзы. На ней очень хорошо видно выклинивание линзы (в левой — северо-восточной — части зарисовки). Деталь выклинивания показана в несколько большем масштабе на самостоятельной зарисовке. Отчетливо видно отсутствие настоящих шаров. Присутствует только мелкообломочная масса, состоящая из неправильных обломков размером 0,5—2,0 см базальтового стекла и мандельштейнового базальта, в которой погружены зачаточные шары. Постепенно к юго-западу (на зарисовке вправо) видно увеличение мощности линзы шаровых лав; сложена она уже преимущественно сфероидами (детальная зарисовка III). И, наконец, в самой юго-западной части отчетливо видно, что шаровые лавы как кверху, так и книзу переходят в глыбовые, иначе говоря, под шаровыми лавами залегают глыбовые базальты, такие же, как и над ними. В крайнем юго-западном обнажении изученного участка мощность этих подстилающих базальтов достигает 4 м. Базальты серые мелкозер-

нистые со столбчатой и мелкоглыбовой отдельностью. На контакте с зоной шаровых лав в этих нижних базальтах довольно много минерализованных пустот размером 5 см. Их здесь больше, чем в основании глыбового потока, накрывающего шаровую лаву.

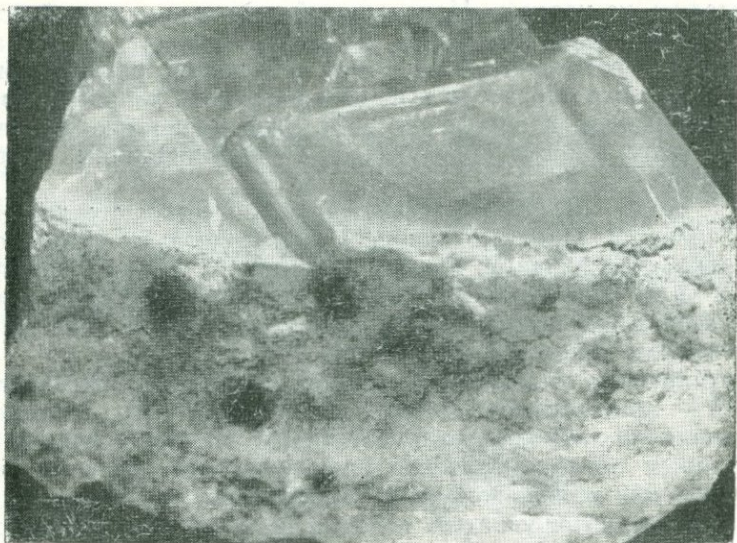
Наиболее крупные (от 1 до 1,5—2 м в поперечнике) хорошо развитые сфероиды из шаровой лавы в центре зоны (детальная зарисовка, фиг. 1, III) имеют сложное строение. Центры сфероидов сложены плотным монокристаллическим базальтом, не содержащим миндалин. По направлению к периферии появляются сначала редкие относительно крупные миндалины, затем, ближе к периферии, число их увеличивается, а размеры уменьшаются. Удлиненная форма миндалин сменяется правильной округлой. Минеральный состав миндалин также меняется; первые крупные миндалины во внутренних частях лавовых сфероидов выполнены халцедоном и кальцитом, а на периферии появляется большое количество миндалин, выполненных хлорофеем.

Более мелкие сфероиды (шары), залегающие на северо-восточном выклинивании линзы и в верхних частях линзы, отличаются от крупных отсутствием в центре ядра сплошного базальта, а самые верхние еще более мелкие (размером до 0,5—0,4 м) сложены целиком мандельштейновым базальтом.

В области развития крупных сфероидов количество межшарового мелкодробленого материала невелико: только 3—5%; на выклинивании линзы его количество увеличивается до 10—15% и выше. Обломки и краевые части сфероидов сложены тахилитовым стеклом.

В промежутках между сфероидами (шарами) встречаются неправильные полости размером от 15 до 25—90 см. Такие полости по периферии обрастают морденитом, а в центре — кальцитом, иногда прозрачным, крайне редко встречаются и кристаллизированные полости (фиг. 2). Иглы морденита достигают 4—5 см длины и внедряются в кальцит; они бесцветны и имеют обычные константы $n_g = 1,473 - 1,479$, $n_p = 1,470 - 1,475$. Реже, особенно в мелких пустотах, встречается гейландит, имеющий красно-бурую или белую окраску и, видимо, высококремнистый, поскольку светопреломление гейландита очень низкое ($n_m = 1,488 - 1,490 \pm 0,003$).

Изменения петрографического состава пород в сплошном лавовом потоке и в сфероидах линзы шаровых лав примерно одинаковы. В центральных частях потока развиты офитовые базальты, постепенно к периферии переходящие в более стекловатые породы. То же отмечается и в крупных сфероидах. Здесь, как указывалось ранее, различаются: а) сплошной базальт центра сфероидов шаровой лавы, б) миндалекаменный базальт промежуточной части сфероида, в) мандельштейновые базальты краев сфероидов, г) тахилиты межшаровой обломочной массы.



Фиг. 2. Прорастание кристалла прозрачного кальцита иглами морденита

Базальт центральной части сфероида раскристаллизован почти нацело. Для него характерны диабазовая структура; основу ее составляют лейсты плагиоклаза андезин-лабрадорового ряда (№ 40—55), в интерстициях которого располагается пироксен авгитового ряда. В центральной части плагиоклазовых кристаллов иногда встречаются участки хлорита и кальцита, замещающие, видимо, более основные части кристалла или бывшие здесь включения стекла. Отмечается в породе немного замещенного иддингситом оливина и титаномагнетита, стекло, если таковое было в породе, сейчас целиком замещено хлоритовым веществом и карбонатами.

Миндалекаменные базальты имеют интерсертальную структуру. Вкрапленники лабрадорного плагиоклаза (№ 57—60) размером до 1 мм, микролиты также довольно крупные (до 0,1—0,15 мм), но андезинового состава (№ 34—36). Пироксена, образующего мелкие кристаллы или их агрегаты, довольно много (30—35%), есть немного оливина и титаномагнетита. Стекло, как и ранее, хлорофентизировано, его очень мало.

Развитые по периферии сфероида (на расстоянии 3 см от края) мандельштейновые базальты содержат около 40—50% плагиоклаза. Различаются среди них как крупные вкрапленники, так и мелкие микролиты. Вкрапленники плагиоклаза относятся к ряду основного лабрадора (№ 60—62). Микролиты

определить не удалось. Моноклинный пироксен — второй по количеству минерал, его около 20%. Он образует метельчатые агрегаты и отдельные игольчатые кристаллы оливина около 5%. Он хорошо образован и нацело разрушен, хлорофетизирован (?). Стекла в породе до 30%. Оно полностью замещено хлорофетом, иногда образующим псевдоминдалины часто с кальцитом.

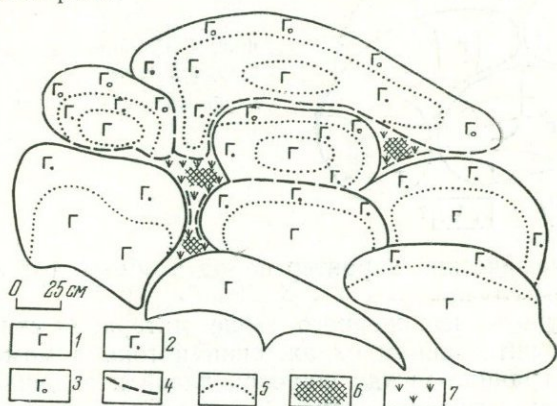
На самой периферии сфероида количество стекла резко увеличивается. Присутствующие в нем кристаллы относятся к плагиоклазу и оливину. Весьма характерно, что на расстоянии 1,5—2 см от края в стекле имеются только мелкие кристаллиты пироксена и пылевидные зерна рудных минералов. Еще ближе к периферии пироксена нет совсем.

Тахилитовая межшаровая стекловатая порода включает до 10—15% кристаллитов (размером 0,1—0,05 мм), сложенных плагиоклазом лабрадорного состава (№ 47—55) и иддингситизированным оливином. Стекло разрушено, оно замещено желто-бурым или оранжево-бурым хлорофетом, по которому развивается мелкочешуйчатый зеленый или светло-зеленый хлорит. Характерно также и здесь полное отсутствие пироксена.

Сопоставление петрографического состава различных зон сфероида (и соответствующих им зон потока в целом) позволяет сделать ряд весьма существенных выводов о порядке кристаллизации породы и показать, что она идет в общем в полном соответствии с реакционным принципом Боуэна. В застывшем на самых ранних стадиях кристаллизации тахилитовом стекле из темных минералов первичной кристаллизации присутствует только оливин, к тому же образующий хорошо ограненные кристаллы. Пироксен же выделяется впервые только в стекле сферолитов на расстоянии 1,5—2 см от края, тогда как в центральном базальте он преобладает. Оливин же резко подчинен и встречается только в разбеденных кристаллах, т. е. на последних стадиях кристаллизации происходит отчетливая реакция с растворением оливина при выделении пироксенового вещества. То же видно и в характере плагиоклаза; плагиоклаз в стекловатых породах, застывших на первых стадиях кристаллизации породы, резко более основной, чем плагиоклаз закристаллизованного позднего базальта. Крупные кристаллы-вкрапленники плагиоклаза в данном случае явно не могут рассматриваться как интрателлурические. Они возникли в результате более быстрого роста некоторых зерен; вкрапленники в ранее отвердевших стеклах отсутствуют.

**ЗОНАЛЬНОСТЬ СФЕРОИДОВ ШАРОВЫХ ЛАВ,
ЗАЛЕГАЮЩИХ В ОСНОВАНИИ ПЛАСТА 4-ГО ПОКРОВА
УЧАСТКА ДЕГИГЛИ**

Шаровые лавы расположены в низах 4-го покрова; прослежены на расстоянии около 300 м. Поведение шаровых лав в стороны от участка не изучено. В пределах доступного наблюдения участка верхняя и нижняя границы зоны шаровых лав примерно параллельны. Сфероиды в шаровых лавах составляют до 85—90% всей породы, остальное — межшаровые пустоты и мелкообломочный материал.



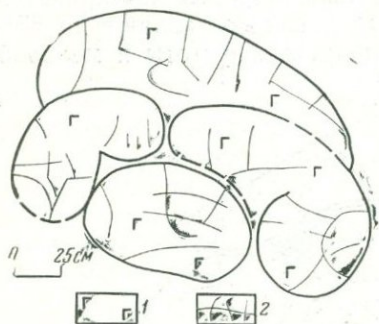
Фиг. 3. Положение корок закаливания на сфероидах в шаровых лавах пласта 4-го покрова участка Дегигли

1 — базальты; 2 — миндалекаменные базальты; 3 — мандельштейновые базальты; 4 — стекловатая корка закаливания; 5 — граница между разными породами; 6 — кальцитовые и 7 — цеолитовые выделения в пустотах

В низах потока сфероиды не имеют зонального строения и нацело сложены мелкозернистым базальтом. По мере удаления от подошвы шаровых лав по периферии сфероидов появляется оторочка миндалекаменного базальта, которая, как правило, имеет гораздо большую мощность в верхней части (до 5—10 см) сфероидов, чем в нижней (до 3—5 см). Иногда в нижних частях сфероида оторочки нет (фиг. 3). Сфероиды часто имеют стекловатую корку закаливания до 1 см мощностью.

По мере удаления от основания покрова роль миндалекаменных и мандельштейновых базальтов в строении сфероидов увеличивается и верхние сфероиды иногда сложены ими целиком. Постепенно сливаясь, сфероиды переходят в сплошной базальтовый поток, начинающийся снизу мандельштейновыми и миндалекаменными базальтами.

Весьма характерно сопряжение сфероидов лавы. Создается впечатление, что только верхняя граница каждого сфероида достаточно плотна и определена. Нижняя граница сфероида определяется поверхностью подстилающих его сфероидов; иногда наблюдается резкое затекание вышележащего сфероида между нижележащими, как это изображено на фиг. 3, или слияние сфероидов, как это наблюдается в низах потока (фиг. 4).



Фиг. 4. Слияние сфероидов в потоке шаровой лавы

1 — базальт; 2 — трещины отдельности

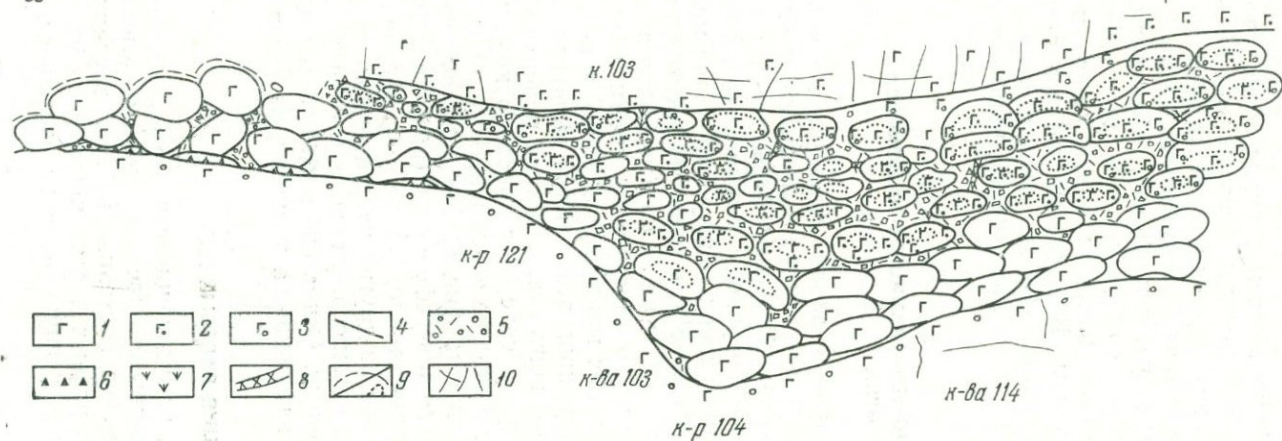
Петрографический характер пород в общем тот же, что и в предыдущем случае.

Рассмотрение изложенного выше материала свидетельствует о более интенсивном охлаждении потока в момент его излияния по границе между шаровой лавой и сплошным базальтом, причем в низах потока такое охлаждение шло сверху (образование верхних ранее остывших зон).

СТРОЕНИЕ ЛИНЗЫ ШАРОВЫХ ЛАВ 5-ГО ПОКРОВА УЧАСТКА ДЕГИГЛИ

На данном примере можно продемонстрировать две особенности шаровых лав района: во-первых, выполнение шаровыми лавами понижений рельефа подстилающего потока, и, во-вторых, различие в содержании мелкодробленого материала в разрезе линзы шаровых лав.

Строение линзы показано на фиг. 5. Линза имеет асимметричное строение. Верхняя ее граница примерно горизонтальна, тогда как нижняя следует поверхности потока № 4а. Наибольшая мощность линзы достигает 9 м. К краям эта мощность резко снижается, вплоть до выклинивания. Близ основания линзы развиты однородные сфероиды, основу их составляет сплошной базальт, и только изредка наблюдается оторочка миндалекаменного базальта. По мере подъема по разрезу линзы количество миндалекаменного базальта увеличивается и в верхах он слагает сфероиды целиком.



Фиг. 5. Строение линзы шаровых лав 5-го покрова участка Дегигли

1 — базальт; 2 — миндалекаменный базальт; 3 — мандельштейновый базальт; 4 — корка закаливания, сложенная базальтовым стеклом; 5 — мелкообломочный материал; 6 — туфогенный материал; 7 — цеолиты; 8 — кальцит; 9 — граница между разностями пород; 10 — трещины отдельности

В нижних частях линзы сферониды составляют 85—90% всего объема породы. Выше, в средней части линзы, количество межшарового мелкообломочного материала резко увеличивается до 30—35% объема всей породы. Однако еще выше этого материала вновь меньше и сферониды составляют опять-таки 85—95% всего объема. Стекло обломков замещено хлорофеем, а в пустотах кристаллизуется морденит, гейландит и кальцит.

Зона с повышенным содержанием мелкообломочного материала расположена почти горизонтально и параллельно верхней границе линзы. В этой зоне наблюдается уменьшение размера сферонидов до 0,2—0,4 м (внизу и вверху линзы размеры сферонидов 1,5—2 м в поперечнике). Форма сферонидов здесь правильная, округлая.

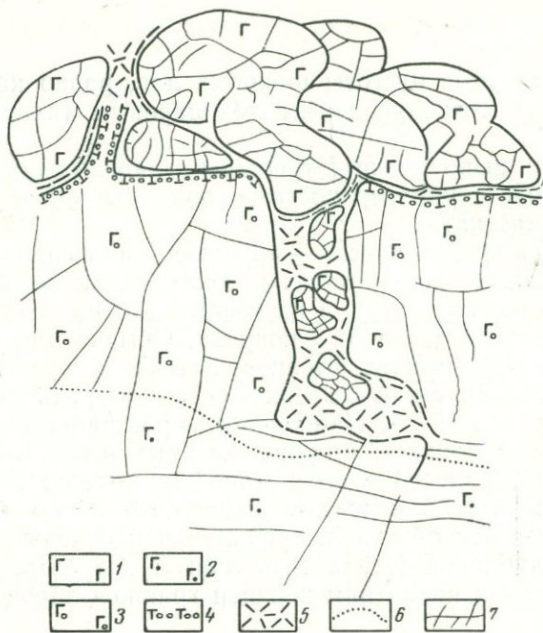
ХАРАКТЕР НИЖНЕЙ ГРАНИЦЫ 6-ГО ПОКРОВА УЧАСТКА ДЕГИГЛИ

Подобно шаровым лавам, лежащим в основании 5-го покрова, шаровые лавы 6-го потока выполняют понижения на поверхности 5-го покрова. Шаровые лавы здесь также образуют линзу с горизонтальной верхней поверхностью и снижением количества сферонидов снизу вверх (внизу количество мелкодробленого материала не более 3—5%, а выше, на расстоянии 6—8 м, оно увеличивается до 60—70%; на долю сферонидов здесь приходится только 30—40% всего объема), по краям сферонидов — оторочки более стекловатых мандельштейновых пород.

Особенностью строения этой линзы шаровых лав является характер ее нижнего контакта. Верхняя поверхность залегающего ниже 5-го покрова содержит довольно крупные трещины, в которые затекают лежащие выше шаровые лавы. Одна из таких трещин приведена на фиг. 6. Материалом, выполняющим трещины, являются мелкие сферониды (размером 10—12 см) и мелкообломочное бурое стекло. По составу сферониды в затеках аналогичны сферонидам из других частей той же шаровой лавы. Сферониды в затеках обычно распределены беспорядочно и имеют неправильную форму. Отчетливо наблюдается, что сферонид, непосредственно налегающий на трещину, затекает в нее.

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЛАВОВЫХ ТЕЛ

Все пустоты, встречающиеся в лавах, неизменно оказываются минерализованными. Последовательность выделения минералов более или менее постоянна во всех случаях. На основании наблюдений в разных частях и типах на участке Чегарэ можно установить следующую последовательность выделения минералов:



Фиг. 6. Затекание шаровой лавы шестого покрова в трещину нижележащего покрова

1 — базальт; 2 — миндалекаменный базальт; 3 — мандельштейновый базальт с крупными миндалинами; 4 — мандельштейновый базальт с мелкими миндалинами; 5 — мелкообломочный материал; 6 — граница между разновидностями пород; 7 — трещины отдельности

1) халцедон I (голубой, плотный явно слоистый), 2) мелкий кальцит (кальцит I генерации), 3) халцедон II (белый сахаровидный), 4) кварц, 5) морденит, 6) тонкочешуйчатое слюдисто-хлоритовое вещество, 7) кальцит крупнокристаллический (кальцит II генерации).

Несколько неопределенным в этом списке является слюдисто-хлоритовое вещество. Можно выделить две группы различных по цвету минералов: желто-бурые, желтые и зеленовато-желтые, зеленовато-черные. В обоих случаях двупреломление довольно высокое (0,020—0,025) и положительное удлинение, светопреломление колеблется от 1,560 (n_p) до 1,600 (n_g), у зеленых разновидностей светопреломление обычно ниже, чем у бурых и желто-бурых. Слюдисто-хлоритовый минерал нарастает в форме корок на более ранние минералы и образует в них (в кальците) радиальнолучистые и сфероидные образования.

По типу полостей, которые выполнены всем комплексом поздних минералов, можно различать:

1) миндалины различных размеров и форм в мандельштейнах и миндалекаменных базальтах, как в периферических зонах

сфероидов шаровых лав, так и в таких же зонах сплошных лавовых покровов;

2) межшаровые пустоты шаровых лав, равно как и промежутки между мелкодробленным межшаровым тахилитовым материалом;

3) жилки, выполняющие трещины в лавовых породах;

4) крупные приповерхностные полости, обнаруженные в верхних частях потоков.

Последняя группа пустот — крупные приповерхностные полости, возникающие в некоторых потоках, выше не описывались. Наиболее четко выражены в изученных районах они на участке Чегарэ в верхней части 5-го покрова. Обычно они приурочены к верхней зоне мандельштейнов потока и расположены на расстоянии 25—50 см от его верхней границы, редко на больших расстояниях (до 15 м). Наиболее распространены узкие вытянутые полости, длинные стороны которых вытянуты грубо параллельно поверхности потока. Длина их колеблется от десятка сантиметров до 3—5 м, высота обычно 10—20 см. Верхняя поверхность полости обычно неправильная и содержит много наростов и углублений (сталактиты лавы?). Пустота, как правило, приурочена к поднятиям верхней границы лавового покрова (фиг. 7).

Кроме плоских пустот, в верхах того же потока встречались пустоты, у которых стенки были крутыми при высоте, равной ширине (около 30—40 см), при значительно большем простирании — до 1,5 м (фиг. 8). Характерно, что в местах соприкосновения стенок с потоком и в шарнире полости наблюдаются разломы и трещины.

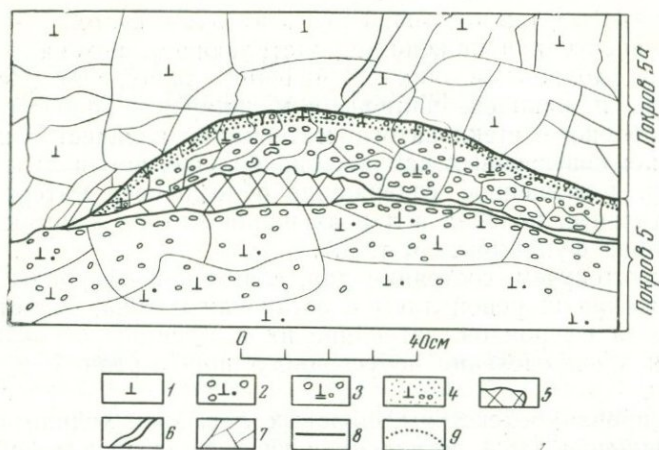
Оба типа полостей, видимо, можно рассматривать как «лавовые пузыри», первые — в их первичном неразрушенном виде, вторые (полости с крутыми стенками) — как возникшие при движении потока и его оседании.

Между характером минерализации и размером пор имеется определенная зависимость. Мелкие поры обычно оказываются выполненными минералами первых генераций. В крупных, наоборот, преобладают более поздние минералы, особенно обычен здесь крупнокристаллический кальцит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

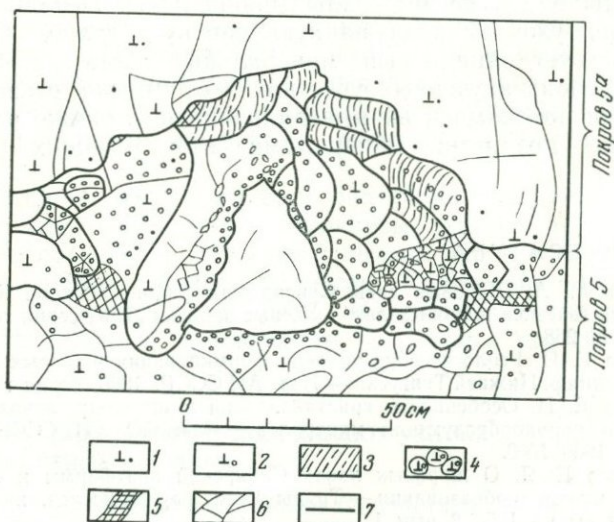
Изучение положения шаровых лав в лавовых толщах позволяет предположить, что в образовании шаровых лав большую роль, помимо других факторов, играли также явления хрупкого дробления еще вязкойдвигающейся лавы.

О связи шаровых лав с явлениями разломов лавового потока свидетельствуют, во-первых, наблюдавшееся секущее поло-



Фиг. 7. Строение полости в верхней части пятого покрова. Масштаб 1 : 10

1 — базальт покрова 5-а; 2 — миндалекаменный базальт с мелкими и крупными миндалинами пятого покрова; 3 — мандельштейны, сильно раскристаллизованные, бурые, с частыми и крупными миндалинами; 4 — мандельштейны бурые трещиноватые, с обильными мелкими миндалинами; 5 — кальцит; 6 — халцедон; 7 — трещины отдельности; 8 — граница между покровами; 9 — граница между разновидностями пород



Фиг. 8. Строение полости с крутыми стенками в мандельштейнах 5-го покрова

1 — миндалекаменные базальты покрова 5-а; 2 — мандельштейны 5-го покрова; 3 — стекловатая разновидность базальта; 4 — плотный обломочный материал; 5 — кальцит; 6 — трещины отдельности; 7 — граница между покровами

жение шаровых лав по отношению к потоку в целом, во-вторых, приуроченность к понижениям подстилающего потока, где, несомненно, должны возникать явления завихрения текущей жидкости, и, наконец, наличие в межшаровых пространствах мелкодробленого стекловатого материала, количество которого в зонах повышенных напряжений больше, чем в других местах (ср. повышенное содержание обломочного материала в горизонтальных полосах в линзах шаровых лав, залегающих в углублениях фундамента и т. д.).

О вязкотекучем состоянии лав, слагавших сферонды после формирования шаровой лавы и остановки потока, свидетельствует форма сфероидов, затекание их в трещины основания, а также и распределение по сфероиду пород разной кристалличности.

Формирование текстуры шаровых лав происходило в процессе движения лавы, во всяком случае, до ее кристаллизации, поскольку отвердевшие на первом этапе формирования этой текстуры краевые зоны сфероидов, межшаровой мелкодробленый материал так же, как и шлаковые зоны массивного покрова лавы, сохранили свою первоначальную стекловатую природу. Кристаллизация лавы, как можно судить по характеру ранее застывшей стекловатой части, после остановки движения покрова, шла в полном соответствии со схемой Боуэна.

Цеолиты и другие минералы минеральных выполнений наложены на уже сформированную лавовую толщу. Об этом свидетельствует одинаковый минеральный состав выполнения пустот на обоих изученных участках и отсутствие связи между отдельными потоками и их минерализацией, а также пассивное выполнение поздними минералами всех бывших в лавах пустот.

ЛИТЕРАТУРА

- Гилярова М. А. Шаровые лавы Суисарского района Южной Карелии и проблема генезиса шаровых лав.— Ученые записки ЛГУ, серия геол., 1959, вып. 10, № 268.
- Гуринова Е. И. Геологические условия формирования шаровых лав среднего течения р. Нижней Тунгуски.— Изв. АН СССР, 1960, серия геол., № 6.
- Гуринова Е. И. Особенности кристаллизации в шаровых лавах Нижней Тунгуски породобразующих минералов.— Изв. СО АН СССР, геол. и геофиз., 1960, № 8.
- Киевленко Е. Я. О шаровых лавах Сибирской платформы и связанном с ними минералообразовании.— Труды Всес. научно-исслед. ин-та пьезо-опт. мин. сырья, 1958, 2, вып. 1.
- Кудряшова В. И. К вопросу об образовании шаровых лав среднего течения реки Нижней Тунгуски.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 2.
- Петров В. П., Замуруева М. Г. О стекловатых шаровых лавах р. Левая Лефу на Дальнем Востоке.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 11.
- Родыгин А. И. О шаровых лавах в кислых девонских эффузивах северного склона Саймогенского хребта.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 6.

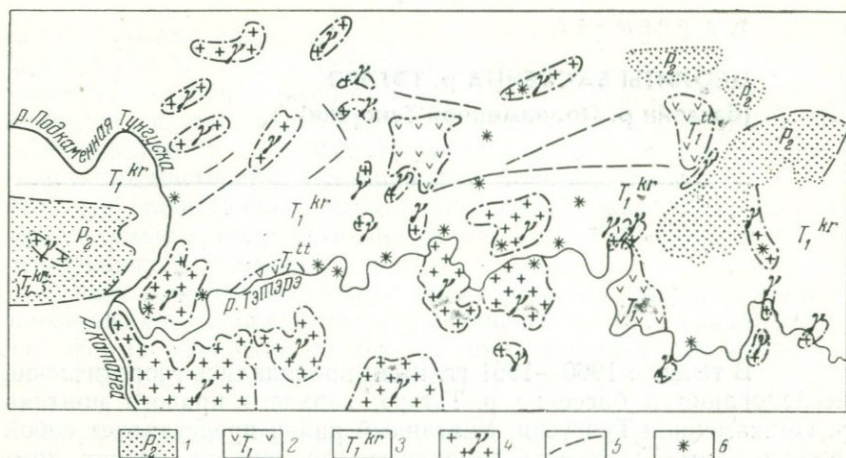
**ЦЕОЛИТЫ БАССЕЙНА р. ТЭТЭРЭ
(бассейн р. Подкаменной Тунгуски)**

В течение 1960—1961 гг. нами проводились геологические исследования в бассейне р. Тэтэрэ, верхнего правого притока р. Подкаменной Тунгуски. Указанный район представляет собой южную часть Тунгусской синеклизы, где широко развит комплекс туфогенных пород, насыщенных интрузиями траппов. Среди туфогенных и интрузивных образований довольно широко распространена гидротермальная минерализация, приуроченная к тектоническим трещинам. В результате воздействия гидротермальных растворов на вмещающие породы образовался довольно разнообразный комплекс минералов группы цеолитов, среди которых определены анальцит, натролит, мезолит, томсонит, гейландит, стильбит (десмин), ломонтит, мordenит и шабазит. Размеры кристаллов цеолитов довольно разнообразны. Цеолиты встречаются как в виде отдельных кристаллов и мономинеральных выполнений жил и пустот, так и в парагенезисе с другими минералами группы цеолитов, а также с кальцитом, пренитом, апофиллитом, баритом и арагонитом.

В настоящее время имеется ряд работ, посвященных описанию цеолитов Тунгусской синеклизы, однако все они касаются либо бассейна р. Нижней Тунгуски (В. С. Соболев, 1936; Шкабара, Штурм, 1940; Белоусов, Кудряшова, 1963), либо р. Вилюя (Рожкова и др., 1962). Цеолиты бассейна р. Подкаменной Тунгуски и, в частности, р. Тэтэрэ до сих пор не описаны.

**КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
БАССЕЙНА р. ТЭТЭРЭ**

В геологическом строении бассейна р. Тэтэрэ принимают участие верхнепалеозойские осадочные образования и нижнемезозойские вулканические породы, пронизанные интрузиями траппов (фиг. 1). Верхнепалеозойские отложения представлены комплексом верхнепермских осадочных угленосных отложений. В состав последних входят песчаники, алевролиты,



Фиг. 1. Схема геологического строения бассейна р. Тэтэра

1 — верхнепермские осадочные отложения; 2 — нижнетриасовые туфогенные отложения, тутончанская свита; 3 — нижнетриасовые отложения, корвунчанская свита; 4 — трапповые породы; 5 — линии тектонических нарушений; 6 — проявления цеолитовой минерализации

аргиллиты, углистые сланцы и прослои бурых углей. Местами встречаются прослои конгломератов. Песчаники аркозовые, реже полимиктовые и кварцевые. Обломочный материал песчаников представлен обломками кварца, полевых шпатов, микрокварцитов, чешуйками слюд, а также рудных минералов. Суммарная мощность угленосных отложений 150 м.

Нижнемезозойские отложения представлены нижнетриасовой туфогенной толщей, залегающей с угловым несогласием на размытой поверхности нижнепалеозойских отложений. Туфогенная толща разделяется на две свиты (снизу вверх): тутончанскую ($T_1 tt$) и корвунчанскую ($T_1 kr$).

Отложения тутончанской свиты имеют незначительное развитие и представлены мелко- и среднезернистыми туфопесчаниками и туфоалевролитами, которые характеризуются хорошо выраженной слоистостью. В виде линз и пропластков (особенно в верхней части свиты) среди туфопесчаников залегают разнообломочные туфы, что свидетельствует о кратковременных выбросах. Характерной особенностью пород тутончанской свиты является преобладание в вулканогенно-осадочных породах терригенного материала, некоторая сортированность пирокластических обломков по размерам, а также хорошая окатанность обломков. Преобладают в составе породы обломки кварца и витробазальтов. В несколько меньшем количестве присутствуют полевые шпаты. Еще реже встречаются зерна пироксена и рудных минералов. Цементирующей массой служат мелкие обломки вулканического стекла и монтмориллонита. По цемен-

тирующей массе в ряде случаев развивается вторичный карбонат. Мощность вулканогенно-осадочных отложений тутончанской свиты в районе 80—100 м.

Выше тутончанской свиты с угловым несогласием залегают отложения корвунчанской свиты (T_1 кг), которая подразделяется на две подсвиты: нижнюю и верхнюю.

Отложения нижней подсвиты (T_1 кг₁) представлены главным образом агломератовыми и крупнообломочными туфами, в верхах разреза — средне- и мелкообломочными туфами, содержащими в ряде случаев прослой туфопесчаников и туфалевролитов. Выходы агломератовых и крупнообломочных туфов обнажаются в нижних частях склонов речных долин, где слагают цоколи пойменной и первой надпойменной террас. Реже эти отложения наблюдаются на склонах и водоразделах. Для агломератовых и крупнообломочных туфов характерна пестрота состава обломков и крупные размеры (5 мм и более). Иногда встречаются глыбы размером до 8—10 м. Обломки представлены долеритами и долеритовыми порфиритами, песчаниками, аргиллитами, углистыми, глинистыми и кремнистыми сланцами, известняками, кварцем и кварцитами, туфопесчаниками и обломками туфов. Выходы среднеобломочных туфов распространены преимущественно на склонах и водораздельных частях. Для них, как и для всей толщи туфогенных отложений, характерны многочисленные прослои и линзы, различающиеся по насыщенности пирокластическим и терригенным материалом. Мелкообломочные и пепловые туфы (размер обломков от 2 мм и менее) обнажаются на водоразделах и в верхних частях склонов и также являются довольно распространенной разновидностью туфогенных образований. Они слагают самую верхнюю часть нижней подсвиты корвунчанской свиты. В отличие от агломератовых и среднеобломочных туфов эта разновидность однообразна по составу обломков, которые представлены здесь главным образом пирокластами. Среди мелкообломочных туфов отмечается наличие линз и прослоев пизолитовых туфов мощностью до 10 см. Это темно-серые, почти черные породы. Содержание пизолитов в породе достигает иногда 60%. Размер их от 0,5 до 10—12 мм. Отличительной особенностью пород нижней подсвиты является наличие в них большого количества переходных и смешанных разновидностей, а также невыдержанность всех разновидностей по простиранию и в разрезе. Мощность отложений нижней подсвиты 50—70 м.

Отложения верхней подсвиты (T_1 кг₂) залегают согласно (с постепенными переходами) на подстилающих их туфах нижней подсвиты. Весьма существенным для данных туфов является присутствие в них большого количества пористых обломков базальтов серого цвета, беспорядочно расположенных в цементирующей туфовой массе. Форма обломков остроугольная, реже

округлая. Величина их колеблется от 1—2 мм до нескольких сантиметров. Мощность отложений верхней подсвиты 30—50 м

Для описываемого района характерно площадное развитие трапповых тел. Они залегают в форме пластовых тел, малых секущих интрузий и штокообразных тел, а также различной мощности даек и жилообразных тел.

Пластовые тела (мощностью 20—30 м) в пределах исследуемого района имеют довольно широкое развитие. Они наблюдаются среди всех горизонтов туфогенной толщи. Большая часть их приурочена к низам этой толщи. Залегание пластовых тел обычно горизонтальное. Контакты их с вмещающими породами довольно четкие, со следами слабой гидротермальной переработки в виде уплотнения и незначительного осветления. Пластовые тела траппов сложены преимущественно мелкозернистыми и тонкозернистыми долеритами и долеритовыми порфиритами. В некоторых телах в центральных частях наблюдаются среднезернистые разности.

Ближе к подошве пластовых тел долеритовые порфириты имеют брекчиевидный облик. В верхней части потоков появляются миндалекаменные образования.

Пластовые тела по времени образования относятся к наиболее ранним проявлениям интрузивной деятельности и в ряде мест рвутся жилообразными телами более молодых по возрасту пород. Последние сложены среднезернистыми и мелкозернистыми долеритами, в краевых частях которых наблюдаются долеритовые порфириты. Широко распространены также малые секущие интрузии и штокообразные тела, сложенные средне- и мелкозернистыми долеритами. Образование жилообразных тел и малых секущих интрузий происходило почти одновременно и являлось завершающим этапом нижнетриасовой магматической фазы.

КРАТКАЯ ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВМЕЩАЮЩИХ ЦЕОЛИТЫ ПОРОД

Все значительные проявления цеолитов приурочены к туфогенным породам корвунчанской свиты, среди которых, как указано выше, различаются: 1) агломератовые и крупнообломочные туфы, 2) среднеобломочные туфы и 3) мелкообломочные туфы. Часть цеолитов связана с изверженными породами: 1) мелкозернистыми долеритами; 2) долеритовыми порфиритами и 3) афанитовыми долеритовыми порфиритами.

Агломератовые и крупнообломочные туфы под микроскопом характеризуются кристалловитрокластической структурой. В составе их крупные угловатые обломки витробазальтов, а также обломки кристаллов кварца, плагиоклаза, микроклина и мелкие обломки вулканогенного стекла. Обломки вит-

робазальтов имеют угловатую форму и размеры от 0,2—0,4 до 6—10 мм. Среднее содержание их около 60% породы. Они состоят из лейст плагиоклаза (до 1 мм) и основной стекловатой массы в промежутках между ними. Обычно кристаллы плагиоклаза полностью замещены цеолитами (преимущественно десмином). Основная масса витробазальтов представлена хлоритизированным вулканическим стеклом. Среди основной массы отмечается большое количество мелких жеедков, выполненных десмином и реже карбонатом. Жеедки обычно окаймлены хлоритовой оторочкой. Форма жеедков изометричная, размеры 0,4—0,5 мм. В ряде случаев присутствуют жеедки, полностью выполненные хлоритом.

Вулканическое стекло имеет рогульчатую форму и размеры 0,5—0,7 мм. Среднее содержание обломков в породе около 14%. Кварц угловатой формы, размером 0,5—1 мм. Среднее содержание его около 8%.

Плагиоклаз (андезин) в среднем содержится в количестве около 6%. Микроклин слагает не более 2% от общей массы обломочного материала. Пироксен и оливин присутствуют в виде единичных зерен размером до 0,2—0,3 мм.

Цементирующая масса туфов состоит из мельчайших обломков вулканического стекла, различных лишь при больших увеличениях. Количество цемента около 10%. По стеклу и цементирующей стекловатой массе в ряде случаев развиваются цеолиты.

Из сравнения химических анализов небольшого количества анализированных образцов (табл. 1) видно, что в туфах, содержащих цеолиты, увеличивается содержание SiO_2 , CO_2 и, наоборот, уменьшается содержание MgO и NaO .

Среднеобломочные туфы по вещественному составу и соотношению обломочных компонентов не отличаются от описанных выше агломератовых и крупнообломочных туфов. Цеолиты в этих туфах довольно широко распространены. В ряде случаев они в виде мелких прожилков (мощностью несколько миллиметров) пронизывают весь шиф. В отдельных случаях цеолит (десмин) развивается по цементирующей массе и полностью замещает цемент.

Мелкообломочные туфы состоят в основном из обломков стекла угловатой формы, количество которых доходит до 60%, встречаются также туфы с весьма незначительным содержанием обломков витробазальтов. В небольшом количестве встречаются обломки кварца, плагиоклаза, калиевого полевого шпата и чешуйки мусковита и хлорита. В породе широко распространены жееды кальцита и цеолитов. Кальцит образует как отдельные агрегаты (размером до 0,1—0,5 мм), так и прожилки (мощностью до 1 мм). Цеолиты представлены морденитом и десмином.

Мелкозернистые долериты имеют офитовую, реже пойкилоофитовую структуру. Основу породы составляют плагиоклаз, пироксен и оливин. Из вторичных минералов отмечаются цеолиты, карбонат, хлорит, палагонит, боулингит. В небольших количествах встречается магнетит.

Таблица 1

Химический состав туфов диабазового состава бассейна р. Тэтэтрэ (в вес. %)

Окислы	Туф неиз-	Туф цеолитизирован-		Окислы	Туф неиз-	Туф цеолитизирован-	
	мененный	ный			мененный	ный	
	обр. 101	обр. 3	обр. 1		обр. 101	обр. 3	обр. 1
SiO ₂	46,38	59,69	54,40	Na ₂ O	6,21	1,18	1,44
TiO ₂	1,36	1,48	1,02	K ₂ O	0,34	0,50	1,16
Al ₂ O ₃	14,41	12,08	13,92	H ₂ O ⁺	5,30	2,35	6,41
Fe ₂ O ₃	5,64	3,93	6,32	H ₂ O ⁻	3,49	1,84	5,17
FeO	7,70	3,89	0,60	CO ₂	0,58	2,34	0,64
CaO	6,86	7,45	5,22	C	0,16	0,05	0,38
MgO	6,94	2,54	2,41				
MnO	0,15	0,09	0,28				
P ₂ O ₅	0,16	0,18	0,18	Сумма	99,68	100,29	99,55

Примечание. Все химические анализы пород и минералов, приводимые в данной статье, выполнены М. Г. Замуруевой в лаборатории ИГЕМ АН СССР.

Среднее содержание плагиоклаза около 55%. Плагиоклаз (андезин-лабрадор) первой генерации имеет удлиненно призматический габитус и размеры кристаллов от 0,2 до 0,6 мм. Плагиоклаз второй генерации имеет неправильную форму и расположен обычно в промежутках между кристаллами первой генерации или включают их.

Пироксен представлен ксеноморфными зернами авгита ($c:Ng = 72^\circ$, $2V = 52^\circ$), среднее содержание его в породе около 30%. Размеры зерен его от 0,3—0,4 до 4—5 мм. Мелкие кристаллы его обычно выполняют промежутки между кристаллами плагиоклаза, крупные же включают зерна плагиоклаза, реже оливина и магнетита.

Оливин составляет около 6% породы. Кристаллы его имеют размеры 0,3—0,5, реже 0,1 мм.

Стекло присутствует в весьма незначительном количестве и расположено в промежутках между плагиоклазом. Почти всегда оно замещено хлоритом и содержит включения рудной пыли.

Магнетит находится как в виде тонкой рудной пыли, так и в виде агрегатных скоплений размером 0,1—0,3 мм. Среднее содержание его около 2%.

Хлорит составляет около 5% и обычно выполняет жеоды, размер которых достигает 1 мм.

Карбонат часто выполняет жеоды (от 0,5—1,0 до 2—3 мм), а также образует прожилки в породе. Мелкие жеоды и агрегаты кальцита (размером от 0,2 до 0,5 мм) расположены обычно в промежутках между кристаллами плагиоклаза и пироксена, подчиняясь очертаниям окружающих их минералов. Цеолиты представлены десмином, выполняющим жеодки округлой формы (размером до 0,6 мм). В краевой части жеодки, в виде оторочки, присутствуют хлорит и палагонит.

На основании взаимоотношения описанных минералов можно наметить следующий порядок их выделения: плагиоклаз, оливин, пироксен, магнетит. В постмагматическую стадию, благодаря поступлению гидротермальных растворов, произошло частичное замещение ранее образовавшихся минералов палагонитом, боулингитом, иддингситом, а также частичное образование по трещинам и жеодкам, карбонатов и цеолитов.

Долеритовые порфириды отличаются от описанных выше пород лишь большей мелкозернистостью основной массы (0,1—0,2 мм) и наличием вкрапленников (0,3—0,4 мм). Среди этих пород выделяются миндалекаменные долериты. Структура породы интерсертальная. Миндалины выполнены цеолитами и кальцитом. Миндалины кальцита имеют размеры до 5—6 мм в диаметре и форму, приближающуюся к овальной. Отдельные зерна его 0,2—0,3 мм. Иногда внутри миндалин кальцита наблюдаются включения мелкочешуйчатого хлорита в виде мелких сферолитов размером до 0,6 мм.

Миндалины цеолитов (размер 1,5—2 мм) выполнены десмином, морденитом и натролитом. В краевых же частях иногда наблюдаются оторочки хлорита и палагонита. В ряде случаев среди миндалин, выполненных натролитом, в центре наблюдаются выделения десмина и кальцита. В других случаях стенки жеодок сложены хлоритом и кальцитом, а центральные участки — морденитом. Последний иногда присутствует в виде крупных агрегатов с включениями десмина.

Афанитовые долерит-порфириды слагают приальбандовые части жильных тел и состоят из вкрапленников и стекловатой основной массы. Вкрапленники представлены преимущественно плагиоклазом, реже встречаются оливин и пироксен. Размер вкрапленников плагиоклаза около 1 мм. Крупные кристаллы обычно зональны; в центральных частях это лабрадор, в середине — андезин, а края сложены олигоклаз-андезитом. Иногда вкрапленники почти нацело замещены цеолитами (десмином), местами развивающимися только по трещинам. Вкрап-

ленники оливина (размером 0,3—0,5 мм) присутствуют реже. Они часто замещены боулингитом. Вкрапленники авгита размером в среднем 0,7 мм.

Основная масса породы слабо раскристаллизована и представляет собой стекловатую массу, по которой развивается мелкоагрегатный хлорит. Местами в ней наблюдаются удлиненные лейсты плагиоклаза, в которых кое-где видны включения хлорита. Среди основной массы в небольшом количестве присутствуют пироксен и мелкие зерна магнетита. Последний местами пронизывает породу в виде тонких прожилков.

МОРФОЛОГИЯ ЦЕОЛИТОВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

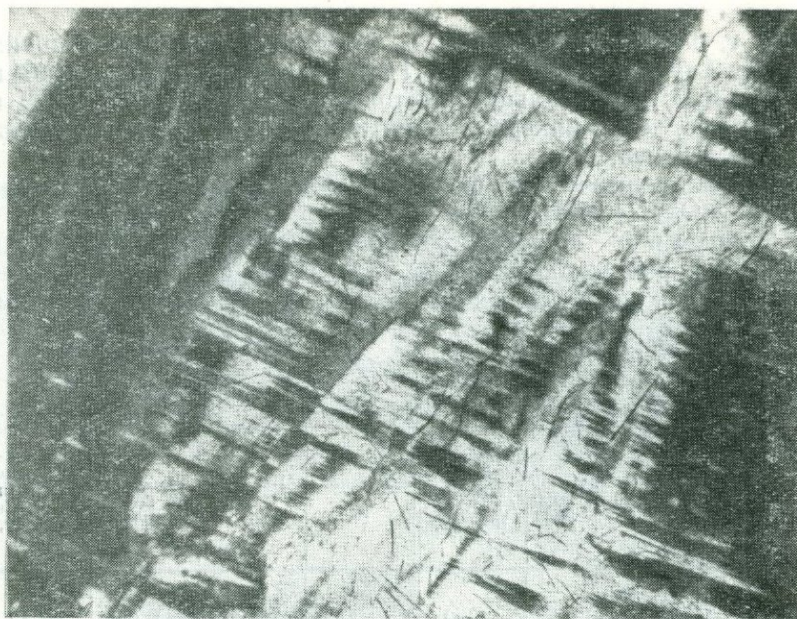
Встреченные нами в пределах бассейна р. Тэтэрэ цеолиты выполняют трещины и пустоты в описанных выше породах и образуют жилы, маломощные прожилки, гнезда, а также миндалины и жеоды. Морфология цеолитовых образований находится в тесной зависимости от характера вмещающих пород. Так, в пределах низов туфогенной толщи, где преимущественное развитие имеют агломератовые и крупнообломочные туфы, наблюдаются наиболее мощные жилы цеолитов 0,5—1 м, а также жилообразные тела меньшей мощности, для которых весьма характерно образование раздувов, представляющих собой гнездообразные скопления цеолитов. Мощность таких гнезд до 2 м. Отмечается также приуроченность цеолитов к гнездам, находящимся на простирании маломощных прожилков, а также к местам пересечения нескольких прожилков. В пределах верхней половины разреза, где развиты средне- и мелкообломочные туфы, цеолиты встречаются в виде прожилков мощностью от 1—2 мм до 1—2 см. В местах пересечения таких прожилков, а также в раздувах их наблюдаются небольшие (до 5—6 см) гнездовидные агрегаты.

В интрузиях долеритов цеолиты выполняют миндалины, расположенные в апикальных частях интрузивных тел. Форма миндалины в большинстве случаев округлая, размеры 3—5 см. Помимо того, в пределах штокообразных интрузивных тел отмечаются зоны гидротермально измененных пород, содержащие гнездовые скопления цеолитов совместно с кальцитом.

ОСОБЕННОСТИ ЦЕОЛИТОВ И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ МИНЕРАЛОВ

В изученных образцах установлены девять следующих цеолитов, которые расположены в порядке классификации Штрунца (1962): анальцим, натролит, мезолит, томсонит, ломонит, морденит, гейландит, стильбит (десмин) и шабазит.

Анальцим встречается в виде гнездовидных скоплений и прожилков (мощностью до 3 см) в туфах совместно с десмином,



Фиг. 2. Кристалл анальцима. В кристалле видно двойниковое строение. С анализатором

кальцитом и апофиллитом. Наиболее крупные скопления анальцима встречены в раздуде прожилка, в центральной части которого расположены кристаллы кальцита; на последние нарастают агрегатные скопления анальцима, а также сноповидные образования десмина и кристаллы апофиллита.

Кристаллы анальцима, в отличие от других цеолитов, хорошо образованы и представлены четко оформленными тетрагонтриоктаэдрами (211) размером до 1—2 см. Такие кристаллы местами образуют друзы. Цвет анальцима эмалево-белый, в ряде случаев слегка желтоватый. Иногда встречаются и совершенно прозрачные кристаллы. Блеск стеклянный, излом раковистый. Под микроскопом анальцим изотропен. В ряде случаев наблюдается аномальное двупреломление и полисинтетическое двойниковое строение (фиг. 2).

Показатель преломления анальцима ($n = 1,483 \pm 0,003$) близок к приведенному Г. В. Гвахария для месторождения Гвиштиби ($n = 1,487 \pm 0,002$). Характерно более раннее образование анальцима по отношению к десмину и апофиллиту и более позднее по отношению к кальциту.

В табл. 2 приведен химический состав анальцима, который в целом близок к химическому составу анальцима из месторож-

дения с Гвиштиби (Грузия) и из Ильменского заповедника (Урал). Анальцим бассейна р. Тэтэрэ содержит больше CaO и меньше K₂O, чем анальцим месторождения Гвиштиби; Na₂O в нем больше, чем в минерале Гвиштиби, но меньше, чем в анальциме из Ильмен.

Кристаллохимическая формула анальцима: (Na_{0,87} Ca_{0,02}) Al_{0,98} S_{2,14} O_{6,20} · 1,07 H₂O.

Натролит — довольно распространенный минерал среди цеолитов в районе бассейна р. Тэтэрэ. Он обычно выполняет гнезда и прожилки в туфах совместно с десмином, гейландитом,

Таблица 2

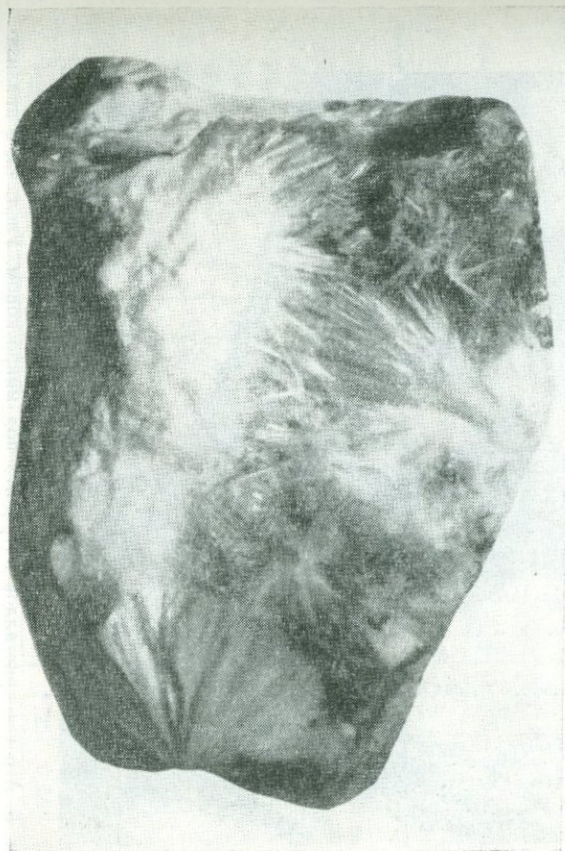
Химический состав анальцима (в %)

Компоненты	Бассейн р. Тэтэрэ, обр. 7	Гвиштиби (по Гвахария, 1951)	Ильменский заповедник (по А. И. Сионову, 1949)	Компоненты	Бассейн р. Тэтэрэ, обр. 7	Гвиштиби (по Гвахария, 1951)	Ильменский заповедник (по А. И. Сионову, 1949)
SiO ₂	56,34	56,08	51,83	Na ₂ O	12,00	11,62	14,12
TiO ₂	Нет	—	—	K ₂ O	0,10	0,48	Нет
Al ₂ O ₃	22,08	22,80	25,33	H ₂ O ⁺	7,82	8,86	8,16
Fe ₂ O ₃	Нет	Нет	0,02	H ₂ O ⁻	0,52	0,98	0,28
FeO	»	»	—	CO ₂	Нет	—	—
CaO	0,55	0,23	0,34	C	0,07	—	—
MgO	Нет	—	0,08				
MnO	»	—	Сл.				
P ₂ O ₅	0,03	—	—	Сумма	99,51	101,05	100,27

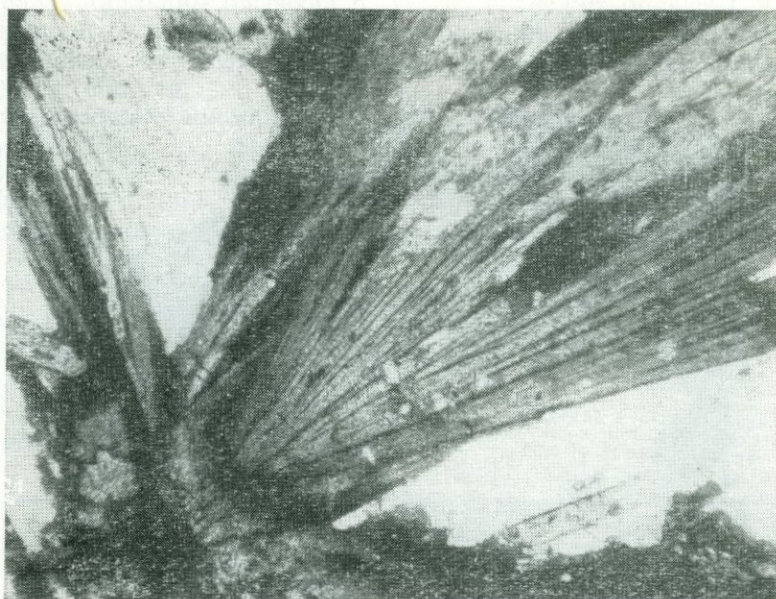
морденитом, апофиллитом, пренитом и кальцитом. Однако в виде самостоятельных мономинеральных образований натролит не наблюдался. Наиболее крупные и четко выраженные кристаллы его встречены в виде лучистого агрегата (длина лучей от 1 до 5—6 см) (фиг. 3). На нем в виде корочки нарастают ограниченные кристаллы апофиллита. Иногда встречаются прожилки (мощность в раздувах до 5—7 см), в центральной части которых расположены агрегаты апофиллита, по краям же развиваются тончайшие игловидные кристаллы натролита размером 3—4 см. В сростании с ним находятся радиальнолучистые агрегаты более позднего десмина (фиг. 4). Очень характерен также натролит в цеолитовом агрегате, выполняющем гнезда; основную массу такого агрегата составляют корковидные скопления десмина, включающие крупные (более 2 см) кристаллы апофиллита с налетом белой массы морденита. Кристаллы же натролита расположены участками среди десмина и представлены радиальными



Фиг. 3. Агрегат кристаллов натролита.
Уменьш. в 1,5 раза



Фиг. 4. Агрегат натролита, десмина
и апофиллита. Уменьш. в 1,5 раза



Фиг. 5. Агрегат кристаллов натролита под микроскопом. Увел. 45, с анализатором

сростками тонкоигловчатых кристаллов (фиг. 5). Судя по взаимоотношениям минералов, натролит и апофиллит образовались ранее десмина.

Нами встречались также выполняющие гнезда агрегаты, состоящие из апофиллита, в который вростает натролит совместно с гейландитом и кальцитом. Натролит и здесь образует радиальнолучистые сростки тончайших игловидных кристаллов (размером от 1—2 мм до 5—6 см). Цвет кристаллов белый, реже бледно-розовый, блеск стеклянный или перламутровый.

Спайность по призме (110) в шлифах натролита обычно четко выражена. Кристаллы его характеризуются положительным удлинением и прямым угасанием знак (+). Показатели преломления ($n_g = 1,476 \pm 0,002$; $n_p = 1,456 \pm 0,002$) близки к показателям преломления натролита из Шоралани ($n_g = 1,486 \pm 0,003$; $n_p = 1,476 \pm 0,003$), а также показателям преломления натролита из различных месторождений Америки, Африки и Европы: $n_g = 1,482$; $n_p = 1,478$ (Нью-Джерси); $n_g = 1,486$; $n_p = 1,475$ (Кимберли); $n'_g = 1,4890$; $n'_p = 1,478$ (Чехия).

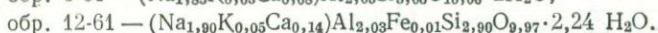
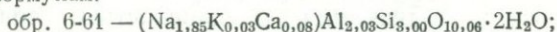
Изучение взаимоотношений натролита с другими цеолитами показало, что кристаллизация натролита происходила раньше гейландита, апсфиллита, десмина и морденита.

Таблица 3

Химический состав натролита (в вес %)

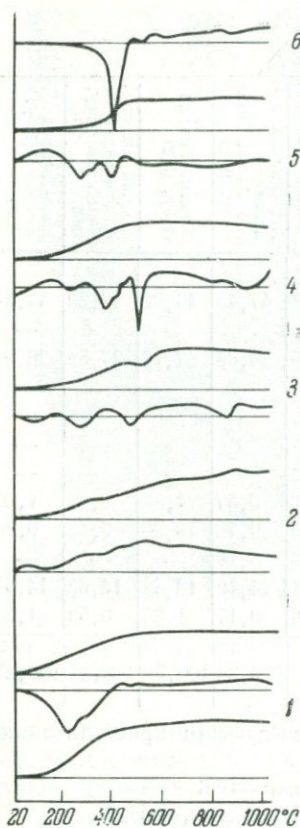
Окислы	Бассейн р. Тэтэрэ		Грузия (по Г. В. Гвахария, 1951)		Кузнецкий Алатау (по Логвиненко и др., 1963)	Ильменский заповедник (по А. И. Симонову, 1949)	Альпы, Тироль (Неу, 1932)	Южная Африка. Месторождение Камберли (Неу, 1932)	Нью-Джерси Америка (Неу, 1932)
	обр. 6-61	обр. 12-61	месторождение Шорапани	месторождение Красный мост					
SiO ₂	46,38	44,87	47,22	47,59	47,48	47,45	46,96	47,29	47,22
TiO ₂	0,04	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	26,85	26,85	25,87	24,68	26,60	26,86	27,12	27,56	26,94
Fe ₂ O ₃	0,07	0,00	0,04	—	—	—	—	—	—
FeO	0,18	0,25	—	—	—	—	—	—	—
MnO	Не обн.	Сл.	0,02	—	—	—	—	—	—
MgO	Сл.	»	Сл.	Сл.	0,62	—	—	—	—
CaO	1,26	1,52	0,16	1,15	0,42	0,57	1,89	0,80	1,05
H ₂ O ⁺	9,16	9,16	10,41	10,64	9,50	9,78	10,80	9,40	9,28
H ₂ O ⁻	0,49	1,21	0,41	0,38	0,08	0,11	—	—	—
Na ₂ O	14,87	15,20	15,42	14,93	15,41	14,19	12,48	14,63	14,45
K ₂ O	0,40	0,70	0,94	0,42	0,04	0,17	1,25	0,59	1,27
Сумма	99,70	99,76	100,49	99,79	—	100,34	100,50	100,27	100,21

Состав приведенных образцов соответствует следующим кристаллохимическим формулам:



Химический анализ натролита (обр. 6-61, 12-61) приведен в табл. 3. Для сравнения приведены близкие к ним анализы натролитов из месторождений Грузии, Кузнецкого Алатау, Урала, Южной Африки и Америки. Натролит бассейна р. Тэтэрэ содержит больше CaO, чем другие натролиты, исключение составляет натролит из Тироля. Содержание K₂O в приведенных нами анализах резко понижено по отношению к анализам натролитов из Тироля и Нью-Джерси, довольно близко к анализам из Грузии и Африки и резко повышено по сравнению с анализами натролита из Кузнецкого Алатау и Урала.

Дифференциально-термические кривые натролита (фиг. 6) довольно близки к кривым, приведенным В. П. Ивановой (1961), а также А. А. Ныrkовым и А. Г. Кобилевым (1962), и резко отличаются от кривых нагревания прочих цеолитов наличием одного резкого эндотермического эффекта с максимумами 400, 410°. Рентгенограмма натролита приведена в табл. 5.



Фиг. 6. Кривые нагревания цеолитов бассейна р. Тэтэрэ

1 — десмин, обр. 3-61; 2 — гейландит, обр. 15; 3 — ломонит, обр. 503а; 4 — томсонит, обр. 1-ТУ; 5 — мезолит, обр. 538а; 6 — натролит, обр. 6-61

Мезолит присутствует в туфах в виде тонких прожилков мощностью 1,5—2 см, а также выполняет миндалины в афанитовых долеритовых порфиритах. Местами он образует раздувы мощностью до 15 см, представленные плотными белыми радиальнолучистыми агрегатами (фиг. 7). В миндалинах (диаметром до 1 см) мезолит присутствует совместно с халцедоном, причем халцедон выполняет центральные части миндалин, мезолит же расположен в краевых частях, оконтуривая халцедон.

Под микроскопом видно, что мезолит имеет волокнистое строение и характеризуется слабым двупреломлением и серыми цветами интерференции. Довольно часто кристаллы мезолита образуют крестообразные двойники с плоскостью срastания (100).

Показатели преломления мезолита ($n_g = 1,509 \pm 0,001$; $n_p = 1,505 \pm 0,001$) близки к показателям преломления мезолита из месторождения вблизи Красного моста в Грузии ($n_g = 1,507 \pm 0,002$; $n_p = 1,504 \pm 0,002$), а также к показателям преломления мезолита из Индии ($n_g = 1,507 \pm 0,001$; $n_p = 1,504 \pm 0,001$).

Химический состав мезолита (обр. 538а) приведен в табл. 4. Для сравнения приведены анализы мезолита из месторождений близ Красного моста (Грузия), Крыма, Исландии, Индии и США.

Химический состав мезолита бассейна р. Тэтэрэ характеризуется содержанием CaO, близким к мезолиту Грузии и Колорадо, и пониженным по сравнению с мезолитами Крыма, Индии, Исландии и Нью-Джерси (США). Содержание Na₂O в нашем анализе повышено по сравнению с составом мезолита Крыма, Индии и Исландии. Содержание K₂O в мезолите бассейна р. Тэтэрэ близко к содержанию K₂O в мезолите Крыма и понижено по сравнению с анализом мезолита Грузии, Индии и Исландии.



Фиг. 7. Кристаллы мезолита. Уменьш. в 2 раза

Состав мезолита р. Тэтэрэ отвечает следующим кристаллохимическим формулам: обр. 5386 — $\text{Ca}_2(\text{Na,K})_2\text{Al}_6\text{SiO}_{30} \cdot 8,8\text{H}_2\text{O}$; обр. 1146а $\text{Ca}(\text{Na,K})_2\text{Al}_4\text{Si}_{5,6}\text{O}_{19,2} \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$.

По отношению $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O} = (1,9:1)$ и $(1,1:1)$, согласно данным М. Н. Шкабара (1951), исследуемые нами образцы относятся к собственно мезолиту, являющемуся промежуточным членом изоморфного ряда натролит — сколецита и характеризующемуся пределами соотношения $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}$ от 1:1 до 5:1.

Таблица 4

Химический состав мезолита (в вес. %)

Оксиды	Месторождение бассейна р. Тэтэрэ		Месторождение Грузии (по Г. В. Гвахария, 1951) близ Красного моста	Месторождение Крыма (по Логвиненко и др., 1963)	Исландия (Неу, 1933)	Индия, Бомбей, (Неу, 1933)	США (Неу, 1933)	Колорадо (Doelger, 1921)
	обр. 538в	обр. 1146а						
SiO_2	45,87	44,51	46,94	45,26	47,13	45,05	46,1	46,17
TiO_2	Сл.	Не обн.	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	26,06	26,54	26,42	27,00	26,02	26,84	26,6	26,88
Fe_2O_3	0,02	0,12	—	—	—	—	—	—
FeO	—	0,08	—	—	—	—	—	—
MnO	Сл.	0,01	—	—	—	—	—	—
MgO	Не обн.	Сл.	—	0,58	—	—	—	—
CaO	9,63	8,40	8,53	10,56	10,09	10,00	10,6	8,77
Na_2O	5,02	7,38	6,34	4,83	4,50	3,82	5,1	6,19
K_2O	0,04	0,06	0,48	0,05	0,11	0,79	—	—
H_2O^+	1,58	1,40	—	0,30	—	—	—	—
H_2O^-	11,88	11,56	12,40	12,36	12,17	12,30	12,0	12,16
Сумма	100,10	100,06	100,81	100,94	100,02	99,80	100,4	100,00

Таблица 5

Рентгенограммы цеолитов и сопутствующих с ними минералов

№ п/п	Натролит				Мезолит				Томсонит	
	обр. 12-61		обр. 6-61		обр. 538в		обр. 116а		обр. 1-ТУ	
	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
1	6	7,7	13	7,3	25	10,1	20	7,2	9	10,07
2	18	7,4	25	7,1	15	9,4	15	(7,07)	8	7,6
3	46	7,2	9	6,8	100	9,1	70	6,5	27	7,2
4	36	6,9	36	6,5	23	7,3	14	6,1	100	6,5
5	67	6,6	100	6,5	92	6,6	20	5,8	8	5,9
6	100	6,5	5	6,1	17	5,8	16	5,5	10	5,8
7	21	6,1	10	5,9	14	5,2	14	5,1	5	5,3
8	23	5,8	5	5,5	8	5,1	60	4,6	13	5,1
9	8	5,1	3	5,2	17	4,8	40	4,3	9	4,8
10	6	5,08	3	5,1	46	4,7	40	4,1	58	4,6
11	11	4,8	5	5,05	35	4,6	30	3,80	15	4,3
12	28	4,6	7	4,8	17	4,4	15	3,54	59	4,1
13	28	4,6	12	4,7	15	4,3	16	3,47	5	3,94
14	12	4,4	24	4,6	31	4,2	50	3,41	7	3,89
15	24	4,3	24	4,5	21	4,1	60	3,19	8	3,61
16	29	4,2	12	4,3	21	4,1	14	3,09	21	3,54
17	47	4,1	13	4,1	21	4,06	100	2,880	25	3,50
18	24	4,1	40	4,1	3	3,86	8	2,717	9	3,35
19	4	3,62	31	3,75	3	3,76	8	2,691	33	3,26
20	4	3,56	4	3,59	3	3,71	11	2,576	15	3,22
21	5	3,54	4	3,47	3	3,52	7	2,506	35	3,21
22	5	3,50	5	3,41	3	3,41	19	2,459	8	3,08
23	17	3,25	13	3,25	5	3,36	18	2,432	9	3,06
24	28	3,19	15	3,18	6	3,29	4	2,350	29	3,03
25	23	3,15	17	3,15	18	3,21	7	2,303	33	2,948
26	9	3,09	11	3,09	22	3,18	7	2,270	28	2,919
27	3,5	3,03	4	2,970	22	3,15	23	2,196	46	2,859
28	16	2,941	11	2,932	6	3,09	4	2,068	8	2,789
29	26	2,889	32	2,850	18	3,03	4	2,050	3	2,758
30	46	2,862	4	2,696	10	2,980	4	2,002	57	2,670
31	38	2,847	3	2,662	21	2,923	3	1,951	13	2,566
32	3,5	2,715	8	2,568	53	2,883	3	1,935	12	2,490
33	3,5	2,668	4	2,543	32	2,862	6	1,897	14	2,427
34	9	2,578	4	2,528	3	2,789	6	1,866	15	2,410
35	6	2,543	3	2,499	2	2,731	6	1,843	3	2,309
36	11	2,446	12	2,436	2	2,680	18	1,806	10	2,285
37	14	2,408	11	2,408	3	2,605	13	1,742	8	2,250
38	9	2,330	10	2,330	6	2,571	9	1,712	6	2,239
39	16	2,296	5	2,281	7	2,470	5	1,684	65	2,175
40	7	2,272	5	2,255	5	2,370	10	1,645	8	2,123

Гейландит		Десмин		Шабазит		Пренит		Автофиллит		Кальцит	
обр. 15		обр. Д-3		обр. 503а		обр. 3в		обр. 568		обр. 100	
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
38	9,8	4	11,20	3	10,5	35	10,2	8	8,7	1	4,213
15	(9,3)	10	10,15	100	9,4	14	9,2	29	7,8	2	3,86
100	8,9	10	8,94	11	7,5	2	5,2	5	6,8	6	3,36
2	8,1	4	5,16	14	7,2	3	5,08	4	5,05	10	3,04
2	7,5	1	(4,87)	44	6,8	15	4,6	11	4,5	2	2,85
3	7,1	9	4,67	4	6,1	2	3,83	39	4,3	2	2,76
2	6,6	9	4,50	2	5,5	2	3,64	100	3,93	5	2,50
1,5	5,6	6	4,25	10	5,1	2	3,608	4	3,71	7	2,29
1,5	5,3	10	4,05	6	5,0	3	3,52	7	3,58	7	2,60
1,5	5,2	5шр	3,74	36	4,6	9	3,46	8	3,34	3	2,08
2	5,1	5шр	3,36	22	4,5	100	3,404	23	3,29	9	1,914
1,5	4,8	5	3,19	9	4,4	6	3,29	3	3,17	9	1,883
5	4,6	10	3,03	8	4,3	8	3,26	77	3,98	1	1,773
5	4,4	8	2,79	41	4,1	35	3,07	2	2,898	1	1,684
2	4,3	1	(2,73)	33	3,93	5	2,832	5	2,769	3	1,631
2	4,3	4	2,56	8	3,87	5	2,809	4	2,755	4	1,607
6	4,03	3ш	2,46	13	3,63	3	2,629	3	2,688	3	1,594
7	3,98	4	2,36	8	3,59	64	2,550	2	2,627	5	1,514
8	3,90	2шр	2,22	28	3,49	3	2,444	13	2,501	4	1,475
1,5	3,75	1	2,13	11	3,38	5	2,402	13	2,479	5	1,442
2	3,54	1	(2,11)	27	3,33	6	2,352	62	2,442	5	1,425
2	3,50	3	2,07	28	3,24	38	2,308	12	2,429	3	1,360
2	3,43	3	2,04	22	3,18	2	2,141	2	2,332	3	1,341
5	3,30	2	1,914	36	3,13	2	2,114	5	2,199	5	1,297
2	3,17	7	1,838	55	3,01	5	2,063	5	2,185	2	1,248
5	3,13	3	1,790	6	2,929	5	2,041	2	2,159	5	1,236
2	3,08	3	1,741	13	2,862	2	1,960	9	2,107	6	1,180
9	3,03	1	—	6	2,832	6	1,930	2	2,008	8	1,154
23	2,983	1	—	7	2,783	15	1,844	3	1,955	7	1,143
4	2,786	7	1,599	7	2,688	7	1,770	1,5	1,896	2	1,126
5	2,734	7	1,562	7	2,600	4	1,766	2	1,792	2	1,115
3	2,526	1	1,530	20	2,561	9	1,712	9	1,766	7	1,061
2	2,477	1	1,506	9	2,508	3	1,701	23	1,744	9ДВ	1,045
2	2,438	1	1,478	9	2,483	2	1,655	8	1,719	8	1,034
15	2,356	4	1,447	22	2,429	2	1,631	2	1,676	9ДВ	1,010
2	2,319	2	1,420	25	2,350	1	1,613	2	1,653		
3	2,239	1	1,400	3	2,311	1	1,562	2	1,620		
0,8	2,152	1	1,387	15	2,270	2	1,536	2	1,607		
2	2,126	4	1,363	15	2,261	4	1,458	70	1,574		
2	2,093	1	1,339	4	2,206	1	1,410	5	1,546		

Дифференциально-термическая кривая мезолита (см. фиг. 6) обнаруживает четкие эндотермические эффекты дегидрации при температурах 290 и 430°C. Аналогичные эффекты наблюдаются на термограмме мезолита А. А. Ныркова и А. Г. Кобилева (1962). Рентгенограмма мезолита (табл. 5) близка к эталонной рентгенограмме В. И. Михеева (1957).

Томсонит встречается довольно редко и преимущественно в виде гнездообразных скоплений в туфах совместно с кальцитом. Он представлен радиальнолучистыми агрегатами удлиненно призматических кристаллов размером 2—3 см, белого цвета с характерным перламутровым блеском. В ряде случаев агрегаты зерен томсонита прозрачны, бесцветны. Они характеризуются совершенной спайностью по (100).

Под микроскопом видно, что кристаллы томсонита имеют удлиненно призматический габитус и образуют параллельные сростки по (010). Погасание прямое. Определение показателей преломления томсонита дало ($n_g = 1,531 \pm 0,003$, $n_p = 1,520 \pm 0,003$). Эти величины близки к показателям преломления томсонита Согаклогского месторождения (Грузия); $n_g = 1,533 \pm 0,003$; $n_p = 1,521 \pm 0,003$), а также томсонита из Чехии ($n_g = 1,531 \pm 0,003$; $n_p = 1,519 \pm 0,003$), Исландии ($n_g = 1,529 \pm 0,003$; $n_p = 1,518 \pm 0,003$) и Колорадо ($n_g = 1,527 \pm 0,003$; $n_p = 1,518 \pm 0,003$).

Химический анализ томсонита (обр. 1-ТУ) приведен в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав томсонита (в вес. %)

Оксиды	Бассейн р. Тэтэрэ, обр. 1-ТУ	Грузия (по Г. В. Гва- хария, 1951). Со- гаклог- ское место- рождение	Грузия (по Глинке, 1906). Цхра Цхаро месторож- дение	Гренлан- дия (Gaertner- Machatsc- ki. 1927)	Колорадо (Hey, 1932)	Исландия (Hey, 1932)	Богемия (Hey, 1932)
SiO ₂	40,00	40,65	42,44	41,55	40,3	41,2	39,87
TiO ₂	0,04	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	26,87	31,28	28,47	30,13	28,5	29,47	28,98
Fe ₂ O ₃	0,08	Нет	0,40	—	—	—	—
FeO	0,16	—	—	—	—	—	—
MnO	0,01	—	—	—	—	—	—
MgO	Сл.	—	—	—	—	—	—
CaO	13,45	12,16	11,81	11,20	11,20	11,87	9,70
H ₂ O ⁺	11,48	12,16	13,05	13,07	14,1	12,74	14,28
H ₂ O ⁻	1,87	1,08					
Na ₂ O	5,54	1,62	3,60	3,43	5,7	4,7	6,50
K ₂ O	0,16	0,70	—	0,52	—	0,27	—
Сумма	99,16	99,65	99,77	99,90	99,8	100,25	99,33

Там же для сравнения приведены анализы томсонита из Грузии (месторождения Согаклубское и Цхра-Цхара), а также из Гренландии, США (Колорадо), Исландии и Чехии. Как следует из сравнения анализов, томсонит бассейна р. Тэтэрэ отличается повышенным содержанием CaO и Na_2O (содержание Na_2O для цеолитов Колорадо и Чехии близко к приведенному нами анализу). Содержание SiO_2 , Al_2O_3 и K_2O в анализе нашего томсонита несколько понижено. Состав томсонита р. Тэтэрэ отвечает следующей кристаллохимической формуле: обр. 1-ТУ $(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{2,6}\text{Al}_6\text{Si}_{17}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Дифференциально-термическая кривая томсонита (см. фиг. 6) характеризуется двумя четкими эндотермическими эффектами в интервале $300\text{--}400^\circ$ с максимумом 390 и $500\text{--}600^\circ$ с максимумом 520° , а также экзотермическими пиками с максимумом 490 и 1010° . Характер кривой в целом довольно близок к эталонной кривой В. П. Ивановой (1961), а также кривой, полученной А. А. Нырковым и А. Г. Кобилевым (1962). Рентгенограмма томсонита приведена в табл. 5. Все эти данные вполне подтверждают томсонитовую природу данного цеолита.

Ломонтит встречается в тонком прожилке в туфах совместно с апофиллитом. Последний приурочен к центральной части прожилка, ломонтит же расположен в краевых частях в виде плотной белой корки, представляющей собой агрегатное скопление кристаллов, которые характеризуются удлинено призматическим габитусом, белым цветом, совершенной спайностью и перламутровым блеском на плоскостях спайности. Размер кристаллов $2\text{--}3$ мм. Показатели преломления ломонтита ($n'_g = 1,515 \pm 0,001$; $n_p = 1,506 \pm 0,001$) несколько отличаются от показателей преломления ломонтита месторождений Ахалцихского района ($n_g = 1,523 \pm 0,003$; $n_p = 1,510 \pm 0,003$).

Морденит присутствует в туфах в составе прожилков и гнезд совместно с гейландитом, десмином, апофиллитом, кальцитом и образует налеты на всех перечисленных кристаллах. Морденит местами выполняет миндалины в долеритах. Обычно он присутствует в виде радиальнолучистых или спутанноволокнистых агрегатов тонких игловидных кристаллов. В ряде случаев иглы плохо различимы невооруженным глазом, так как минерал представляет собой рыхлую ватообразную массу. Морденит же, выполняющий миндалины, представляет собой довольно плотное образование. Наибольшие скопления морденита встречены нами в виде гнезда, центральные части которого выполнены кальцитом, включающим тонкоигльчатые образования натролита. На все это нарастает светло-розовый агрегат морденита, который иногда наблюдается также в виде налета на гейландите и десмине.

Под микроскопом видно строение морденита, который представляет собой спутанноволокнистые или радиальнолучистые агрегаты тончайших игловидных или удлиненопризматических

кристаллов с крайне низким двупреломлением и серыми цветами интерференции. Погасание кристаллов прямое, удлинение отрицательное. Измеренные показатели преломления морденита р. Тэтэрэ ($n'_g=1,477\pm 0,001$; $n'_p=1,475\pm 0,001$) оказались близки к таковым же для морденита Уравельского ущелья ($n_g=1,477\pm 0,001$; $n_p=1,474\pm 0,001$).

Таблица 7

Химический состав морденита (в вес. %)

Компоненты	Бассейн р. Тэтэрэ, обр. 60	Уравельское ущелье, Грузия (по Г. В. Гвахария, 1951)	Колорадо (Doelter, 1921)	Исландия (Doelter, 1921)	Новая Зеландия, месторождение Вайракей (Steiner, 1953)
SiO ₂	64,80	65,40	67,83	67,15	72,05
TiO ₂	Нет	—	—	—	0,34
Al ₂ O ₃	11,40	12,04	11,44	11,63	15,46
Fe ₂ O ₃	0,82	—	—	—	0,48
FeO	0,35	—	—	—	1,47
CaO	5,58	4,98	3,30	2,30	2,93
MgO	0,42	0,18	—	—	0,84
MnO	0,05	—	—	—	0,06
Na ₂ O	2,31	2,62	2,63	4,46	1,87
K ₂ O	0,34	0,18	0,64	0,72	2,74
H ₂ O ⁺	12,05	13,96	13,44	13,98	10,78
CO ₂	1,10	—	—	—	—
C	0,53	—	—	—	—
Сумма	99,75	99,44	99,28	100,36	98,49

Состав образца Тэтэрэ соответствует формуле:

обр. 60—(Na_{2,7}K_{0,2})Ca_{2,7}(Fe_{0,1}Fe_{0,3}Mg_{0,3})_{0,7}Si_{39,3}Al_{8,1}O_{95,7}·25,3 H₂O.

Химический состав морденита приведен в табл. 7. Для сравнения приведены анализы морденита из Уравельского ущелья Грузии, а также из Исландии, США и Новой Зеландии. Морденит бассейна р. Тэтэрэ отличается от прочих морденитов этой таблицы повышенным содержанием CaO и MgO (лишь в мордените месторождения Вайракей содержание MgO повышено почти в два раза) по сравнению с приведенным нами анализом. Содержание K₂O в мордените бассейна р. Тэтэрэ понижено по сравнению с прочими анализами (исключение составляет лишь морденит Уравельского ущелья).

Гейландит присутствует в виде прожилков и гнезд в туфах совместно с другими цеолитами, а также в виде выполнений миндалинов в долеритовых порфиритах. В ассоциации с гейланди-

том обычно присутствуют морденит, апофиллит и кальцит. Кристаллы гейландита образуют пластинчатые сростки и имеют совершенную спайность по (010). По характеру спайности они наминают слюду. Цвет их белый, встречаются также прозрачные кристаллы, а также кристаллы, окрашенные в розовый и желтовато-розовый цвета. Блеск стеклянный, плоскости спайности имеют перламутровый блеск. На гейландите развивается морденит, который является более поздним образованием.

Под микроскопом гейландит хорошо определяется по волокнистому строению и пятнистому погасанию, причем часто видно его двойниковое строение. Гейландит р. Тэтэрэ двуосный ($2V = 30-40^\circ$), положительный, с показателями преломления: $n'_g = 1,502-1,505 \pm 0,02$; $n'_p = 1,494-1,498 \pm 0,02$, что в общем близко к показателям преломления гейландита из типичных месторождений. Изучение взаимоотношений гейландита с другими ассоциирующими минералами показало, что гейландит кристаллизуется ранее апофиллита и морденита.

Химический анализ его приведен в табл. 8. Там же для сравнения приведен анализ гейландита из месторождений Хаиши (Восточная Сванетия) и Исландия. Сопоставление химического состава гейландитов р. Тэтэрэ с составом морденита указанных месторождений указывает на близость его к гейландиту Исландии. От гейландита Восточной Сванетии отличается повышенным содержанием CaO , Na_2O и пониженным содержанием K_2O .

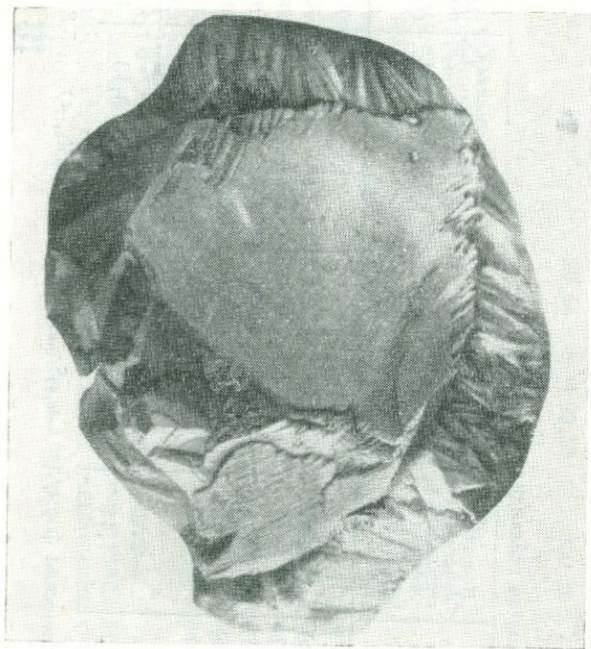
Исходя из кристаллохимической формулы, описываемый гейландит, по Шкабара (1951), относится к низкотемпературному типу (бомонтиту) с теоретической формулой $\text{CaSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 8

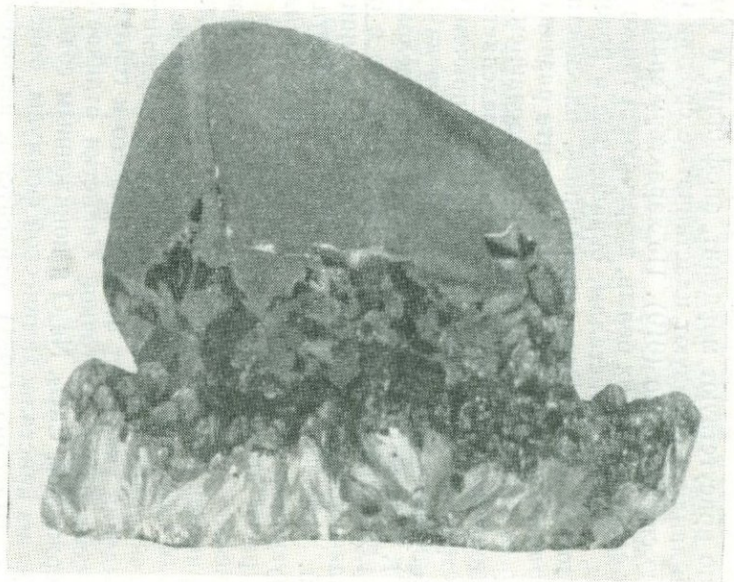
Химический состав гейландита (в вес. %)

Окислы	Бас-сейн р. Тэтэрэ	Восточная Сванетия, месторождение Хаиши (по Г. В. Гвахария, 1951)	Исландия, по Дельтеру (Doelter, 1921)	Окислы	Бас-сейн р. Тэтэрэ	Восточная Сванетия, месторождение Хаиши (по Г. В. Гвахария, 1951)	Исландия по Дельтеру (Doelter, 1921)
SiO_2	59,86	59,13	59,13	CaO	7,15	5,83	7,25
TiO_2	Не обн.	—	—	SrO	0,35	0,18	0,04
Al_2O_3	14,80	15,14	16,16	Na_2O	1,60	0,94	1,17
Fe_2O_3	0,08	0,41	—	K_2O	0,60	1,31	0,65
FeO	Не обн.	—	—	H_2O^-	4,10	—	—
MnO	»	—	—	H_2O^+	11,45	16,08	15,68
MgO	»	—	0,35				
BaO	—	1,11	—	Сумма	99,99	100,13	100,43

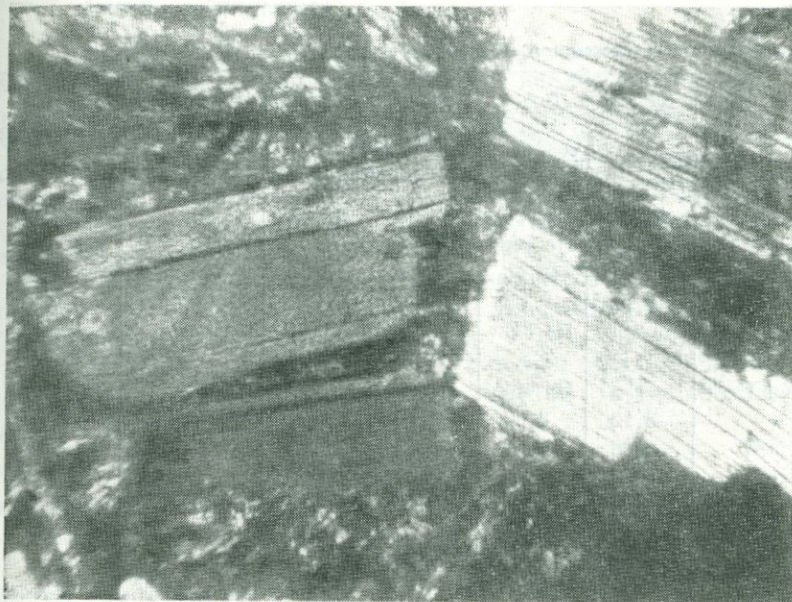
Кристаллическая формула: $\text{Ca}_{0,85}\text{Sr}_{0,02}\text{Na}_{0,35}\text{K}_{0,08}\text{Al}_{2,00}\text{Si}_{6,73}\text{O}_{17,55} \cdot 5,82\text{H}_2\text{O}$.



Фиг. 8. Десмин в сростании с кальцитом (в центре).
Уменьш. в 2 раза



Фиг. 9. Кальцит на десминовом основании. Уменьш. в 1,5 раза



Фиг. 10. Кристаллы десмина под микроскопом (среди морденита). Увел. 45, с анализатором

Рентгенограмма (см. табл. 5) и термограмма (см. фиг. 6) гейландита также близки к тем же гейландитов из других месторождений.

Десмин — наиболее распространенный минерал из группы цеолитов в пределах описываемого нами района. Он присутствует в туфах в виде гнезд и прожилков мощностью иногда до 10 см. В ряде случаев он выполняет миндалины в долеритовых порфиритах. Десмин ассоциирует с натролитом, морденитом, анальцимом, апофиллитом, кальцитом, халцедоном, хлоритом и представлен в большинстве случаев кристаллами таблитчатой формы. Размер их не превышает нескольких миллиметров. Цвет десмина большей частью белый, реже он бесцветен, иногда наблюдались сноповидные агрегаты десмина, окрашенные в розовый цвет.

Десмин часто присутствует в виде сростков с кальцитом (фиг. 8). Иногда (фиг. 9) кристаллы кальцита расположены на десминовом основании, причем по поверхности кристаллов кальцита развиваются мелкие зерна пирита. Находясь в ассоциации с другими минералами, десмин кристаллизуется ранее морденита (фиг. 10), но позднее анальцима, натролита и апофиллита.

Десмин — минерал оптически отрицательный, удлинение отрицательное; $2V=40^\circ$. Показатели преломления образца р. Тэтэрэ ($n'_g = 1,501 \pm 0,003$; $n'_p = 1,494 \pm 0,003$) близки к показателям

Таблица 9

Химический состав десминов (вес. в %)

Окислы	Бассейн р. Тэтэрэ		Восточная Сванетия, месторождение Хаиши (по Г. В. Гвахария, 1951)		Ильменский заповедник (по А. И. Си-монову, 1949)	Исландия (Doelter, 1921)
	обр. Д-3	обр. 3-61				
SiO ₂	55,60	54,11	55,14	56,88	56,31	55,65
TiO ₂	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	16,66	17,11	15,51	15,96	16,25	16,70
Fe ₂ O ₃	0,71	0,09	0,07	Нет	1,00	—
FeO	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—
MnO	»	Сл.	—	—	—	—
MgO	»	Не обн.	—	—	—	—
CaO	8,12	8,00	8,76	7,14	7,66	7,10
Na ₂ O	1,08	0,07	2,63	1,12	1,03	1,15
K ₂ O	0,06	1,57	0,35	0,88	—	—
H ₂ O ⁺	13,61	14,06	17,07	15,55	17,75	18,95
H ₂ O ⁻	4,38	4,72	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,04	—	—	—	—	—
Сумма	—	99,73	99,53	99,47	100,00	100,00

преломления десмина из Хаиши ($n_g=1,502\pm 0,003$; $n_p=1,494\pm 0,003$).

Химический анализ десмина р. Тэтэрэ (обр. Д-3 и 3-61) приведен в табл. 9. Там же для сравнения приведены анализы десмина из месторождения Хаиши (Восточная Сванетия), Урала и Исландии. Приведенные данные показывают большое сходство всех четырех образцов, однако для обоих образцов десмина бассейна р. Тэтэрэ характерно несколько пониженное содержание Na₂O и повышенное содержание CaO.

По данным М. Н. Шкабара (1951), для десмина весьма характерны изоморфные замещения типа Ca⁺²Na⁺¹ или Si Na Al Ca, вследствие чего сильно меняется состав. Так, содержание молекул воды в элементарной ячейке меняется в зависимости от условий образования от 4 до 8 и увеличивается с понижением температуры. Судя по этому, изученный нами цеолит представляет собой относительно низкотемпературную разность.

Кривая нагревания десмина приведена на фиг. 6. В целом она близка к кривой нагревания, приведенной В. П. Ивановой (1961). Для нее характерен четкий эндотермический эффект в интервале 200—300°С с максимумом 230° и экзотермический в интервале 400—500° с небольшим максимумом 450°.

Рентгенограмма описываемого десмина (см. табл. 5) соответствует эталону (Михеев, 1957).

ГРУППА ФИЛЛИПСИТА

Единственным представителем группы филлипсита, обнаруженным нами в указанном районе, является шабазит.

Шабазит встречается в прожилке мощностью 3 см в туфе совместно с более поздним кальцитом. Он образует здесь рассыпчатую белую корковидную массу, в которой четко различимы удлиненнопризматические кристаллы, дающие взаимные сростки. Кристаллы шабазита имеют белый, реже желтовато-белый, красноватый цвет и стеклянный блеск.

Под микроскопом видно четкое двойниковое строение кристаллических сростков и небольшое двупреломление. Измерение показателей преломления шабазита дало: $n'_g = 1,495 \pm 0,002$; $n'_p = 1,489 \pm 0,002$; эти цифры близки к показателям преломления шабазита из Ахалцхского района Грузии ($n_g = 1,493 \pm 0,002$; $n_p = 1,489 \pm 0,002$).

Таблица 10

Химический состав шабазита (в вес. %)

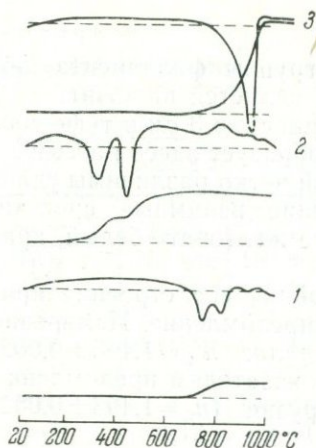
Оксиды	Бассейн р. Тэтэрэ, обр. 503а	Бассейн р. Мархаи (по Н. И. Андрусенко, 1962)	Оксиды	Бассейн р. Тэтэрэ, обр. 503а	Бассейн р. Мархаи (по Н. И. Андрусенко, 1962)
SiO ₂	45,87	47,26	CaO	18,57	8,60
TiO ₂	Не обн.	—	Na ₂ O	0,16	2,08
Al ₂ O ₃	17,04	18,80	K ₂ O	0,35	0,50
Fe ₂ O ₃	Сл.	0,26	H ₂ O ⁺	16,68	17,82
FeO	0,12	Сл.	H ₂ O ⁻	1,32	3,28
MnO	0,03	—			
MgO	0,07	0,12			
			Сумма	100,21	99,88

Химический анализ его приведен в табл. 10. Для сравнения приведен анализ шабазита из бассейна р. Мархаи, левого притока р. Чоны, впадающей в Вилюй. Химический анализ шабазита бассейна р. Тэтэрэ отличается повышенным содержанием CaO и пониженным количеством Na₂O, K₂O и MgO.

Кристаллохимическая формула: (Na_{0,13}K_{0,20}) Ca_{11,0} (Mg_{0,06}Fe_{0,03}) Si_{25,43} Al_{11,13} O_{78,81} · 33,3 H₂O.

МИНЕРАЛЫ, АССОЦИИРУЮЩИЕ С ЦЕОЛИТАМИ

В ассоциации с цеолитами нами обнаружены кальцит, апофиллит, пренит, кварц, барит и арагонит. Все эти минералы разновременны и кристаллизовались ранее или позже цеолитов.



Фиг. 11. Кривые нагревания кальцита, апофиллита и пренита

1 — пренит; обр. 3в; 2 — апофиллит, обр. 568;
3 — кальцит, обр. 300

Кальцит постоянно встречается почти везде. Иногда он встречается и в виде мономинеральных прожилков (20—30 см), а также выполняет пустоты в миндалекаменных долеритах.

Совместно с цеолитами кальцит присутствует в прожилках, гнездах, в туфах и миндалинах миндалекаменных долеритах. Довольно часто вокруг кальцита наблюдаются оторочки десмина, причем кристаллы его растут по направлению к кальциту. Сростки кальцита с натролитом, морденитом и анальцитом наблюдаются довольно часто. Дифференциально-термическая кривая кальцита (фиг. 11) соответствует кривой, приведенной В. П. Ивановой (1961), и характеризуется четким эндотермическим эффектом в интервале 900—1000°С с максимумом 920°С. Рентгенометрические данные показывают (см. табл. 5) полное сходство с эталоном В. И. Михеева (1957).

Апофиллит так же, как и кальцит, встречается в минерализованных участках туфов. Он образует жилы, прожилки и гнезда совместно с десмином, натролитом, морденитом, гейландитом и кальцитом. Мощность отдельных жил, представляющих собой агрегатные скопления кристаллов апофиллита, доходит до 10 см. В большинстве случаев кристаллы апофиллита характеризуются пластинчатым, реже призматическим габитусом и имеют четко выраженные грани (001) и менее четкие (111) и (100) (фиг. 12). Кристаллы апофиллита обычно белого цвета, реже бесцветные. Размер их колеблется от 0,2 до 3—5 см.

Под микроскопом (обр. 568) в кристаллах апофиллита наблюдаются обильные газовой-жидкие включения. Показатели преломления апофиллита ($n_g = 1,537 - 1,543 \pm 0,002$; $n_p = 1,536 \pm 0,001$) оказались близки к эталону. Двупреломление кристаллов крайне низкое.

Химический анализ апофиллита приведен в табл. 11. Там же для сравнения приведены анализы апофиллитов из месторождения с. Перса и с. Охер (по Г. В. Гвахария) и из Тиролевских Альп (по Дельтеру). Кроме того, приводятся два анализа апофиллита с Сибирской платформы бассейна р. Нижней Тунгуски из района пос. Туры и из бассейна р. Нидым (по Г. Е. Белоусову

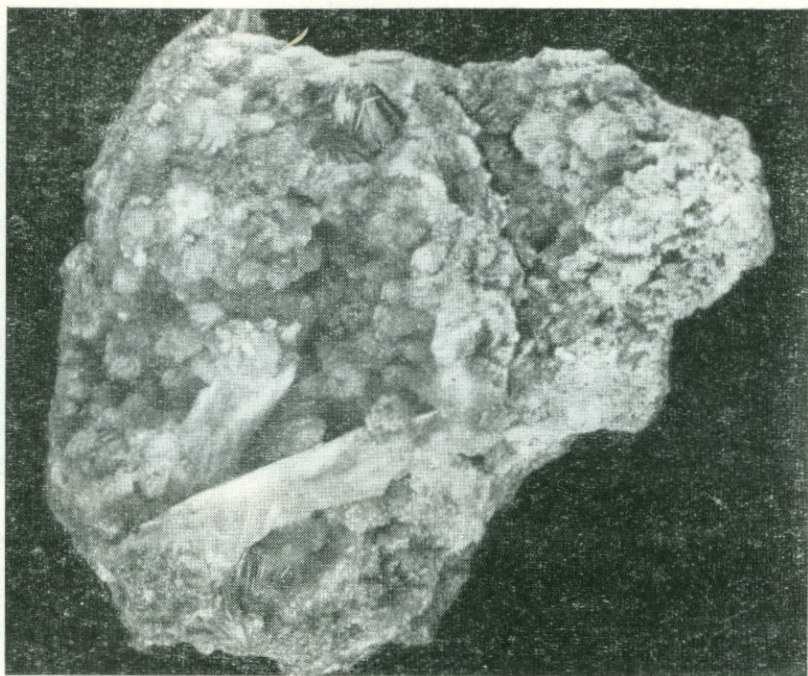


Фиг. 12. Агрегат пластинчатых кристаллов апофиллита. Уменьш. в 2 раза

Таблица 11

Химический анализ апофиллитов (в вес. %)

Компоненты	Бассейн р. Тэтэрэ	Грузия		Тирольские Альпы (Doelter, 1914)	Бассейн р. Нидэм, Нижняя Тунгуска (по Белоусову и Кудряшовой, 1963)	Месторождение Скалы Сулова, Нижняя Тунгуска (по Белоусову и Кудряшовой, 1963)
		по Гвахария, 1951				
SiO ₂	52,49	50,56	51,04	52,39	51,35	52,35
TiO ₂	Сл.	0,16	Не обн.	—	—	—
Al ₂ O ₃	0,16	—	0,82	—	0,40	0,20
Fe ₂ O ₃	0,02	Не обн.	—	—	—	0,40
FeO	—	»	—	—	—	—
MnO	Сл.	0,04	Не обн.	—	—	—
MgO	Не обн.	Не обн.	0,01	—	0,08	0,09
CaO	25,58	25,73	24,56	24,90	25,17	25,21
Na ₂ O	0,12	—	0,43	1,09	0,20	0,04
K ₂ O	3,12	4,08	3,65	—	3,46	4,22
H ₂ O ⁻	0,38	} 19,17	0,23	} 16,22	0,22	0,10
H ₂ O ⁺	17,25		16,72		17,79	16,97
Cl	0,13	—	—	—	—	—
F	0,51	—	1,89	—	2,00	0,71
Сумма	—	99,81	99,35	99,50	100,67	100,40



Фиг. 13. Пренит с натролитом. Уменьш. в 2 раза

и В. И. Кудряшовой). Сопоставление данных анализов показывает близость всех их с анализом приведенного апофиллита.

Дифференциально-термическая кривая апофиллита (см. фиг. 11) имеет четко выраженный эндотермический эффект между 300 и 400° с максимумом при $305\text{--}310^{\circ}$ с последующим крутым экзотермическим подъемом с максимумом в точке, соответствующей 370° . Далее следует вновь эндотермический эффект между 400 и 500° с максимумом 420° . Далее крутой подъем с перегибом в точке 500° и вновь небольшой экзотермический эффект в точке 800° . В интервале $980\text{--}1000^{\circ}$ и происходит небольшой спад. Рентгенограмма апофиллита (см. табл. 5) соответствует эталонной В. И. Михеева (1957).

Пренит присутствует в гнездах в туфах совместно с натролитом, морденитом и кальцитом. Он образует радиальнолучистые кристаллические агрегаты, концы лучей которых образуют сферические поверхности. Обычно кристаллы его образуют корковидные скопления.

Нами наблюдались радиальнолучистые агрегаты пренита, в промежутках между которыми располагались агрегаты натролита (фиг. 13). В виде самостоятельных мономинеральных про-

жилков или жеод пренит не встречается. Пренит бесцветен, прозрачный со слабо выраженной спайностью по (001). Блеск их стеклянный, на плоскостях спайности слабо перламутровый. Удлинение отрицательное, знак (+). Показатели преломления $n'_g = 1,633 \pm 0,003$; $n'_p = 1,609 \pm 0,003$.

Таблица 12

Химический анализ пренита (в вес. %)

Компоненты	Бассейн р. Тэтэрэ	Восточная Сванетия, Хаиши (по Г. В. Гвахария, 1951)	Бассейн р. Курейки (по Г. Ф. Анастасенко, 1963)	Крым (по М. Н. Шкабара, 1949)
SiO ₂	43,15	43,93	43,21	43,81
TiO ₂	Сл.	—	—	—
Al ₂ O ₃	24,12	23,89	22,69	22,65
Fe ₂ O ₃	0,11	—	2,23	2,01
FeO	—	—	—	—
MnO	Сл.	0,06	—	—
MgO	Не обн.	—	0,14	0,21
CaO	26,94	25,25	26,69	27,43
Na ₂ O	0,16	0,68	0,06	Сл.
K ₂ O	0,04	0,62	0,05	Сл.
H ₂ O ⁻	0,48	0,46	0,24	—
H ₂ O ⁺	5,06	4,47	—	—
Cl	0,14	—	—	—
Сумма	100,20	99,36	99,97	100,91

Химический анализ пренита приведен в табл. 12. Там же приведен анализ пренита из Хаиши, а также из бассейна р. Курейки и Крыма. Как видно из таблицы, состав пренита во всех случаях довольно сходен. В анализе пренита из бассейна р. Тэтэрэ содержание Na₂O ниже, чем в прените Хаиши, и очень низко содержание K₂O.

Состав образца пренита из бассейна р. Тэтэрэ соответствует кристаллохимической формуле: $(Ca_{1,99}Na_{0,02}K_{0,03})_{2,04}(Al_{1,98}Fe_{0,01}) \cdot Si_{2,97}Cl_{0,01}O_{9,88}(OH)_{2,12}$.

Дифференциально-термическая кривая его (см. фиг. 11) близка к типичной кривой нагревания, приводимой В. П. Ивановой (1961); и она характеризуется эндотермическим эффектом с максимумом при 830° и экзотермическим с максимумом 950°.

Барит встречается главным образом в туфах в виде маломощных прожилков (мощностью 1—2 см) и гнездообразных скоплений хорошо ограненных кристаллов размером от 2 мм до

1,4 см. Показатели преломления барита: $n'_g = 1,649 \pm 0,001$; $n'_p = 1,636 \pm 0,001$. В ассоциации с баритом присутствуют иголки натролита, который местами образует включения в барите.

Арагонит встречается в виде прожилков в туфах мощностью до нескольких сантиметров и образует радиальнолучистые игольчатые кристаллы, бесцветные или окрашенные в красновато-бурый и желтовато-бурый цвет. В ассоциации с арагонитом из цеолитов нами встречен лишь морденит.

Для главнейших цеолитов и сопутствующих им минералов в лаборатории ИГЕМ АН СССР были получены спектральные полуколичественные анализы (табл. 13). При этом оказалось,

Таблица 13

Полуколичественный спектральный анализ цеолитов и сопутствующих им минералов

Компоненты	Натролит обр. 6-61	Мезолит обр. 538в	Томсонит обр. 1-ТУ	Гейландит обр. 15	Десмин обр. 3	Пренит обр. 3в	Апофиллит обр. 568
Be	—	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	$2 \cdot 10^{-4}$	—
Mn	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Ga	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	—	—	$3 \cdot 10^{-3}$	—
Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Na	—	—	—	0,8	1	0,3	0,6
Mg	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Si	10	10	10	10	10	10	10
Al	10	10	10	10	10	10	0,1
Fe	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ca	0,6	5	5	3	5	10	5
Sr	—	$5 \cdot 10^{-3}$	0,3	—	—	—	$1 \cdot 10^{-2}$
K	—	—	—	—	—	—	5
Ti	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	—
V	—	—	—	—	—	$7 \cdot 10^{-3}$	—
Ag	—	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—

Примечание. Na, Si, Al, Ca, K даны в процентах.

что некоторые из цеолитов содержат в значительных количествах Be, Ga, Sr, V, Ag и Cu. Эти элементы привнесены сюда гидротермальными растворами, вызвавшими образование самих цеолитов.

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА ЦЕОЛИТОВ БАССЕЙНА р. ТЭТЭРЭ

Работы последних лет, особенно петрографов новозеландской школы, в частности, Стейнер (Steiner, 1953), а также С. И. Набоко (1963) показали, что цеолитизация не может рассматриваться как поствулканический процесс, непосредственно следующий за извержением эффузивных пород, как это иногда предполагалось ранее или предполагается сейчас (Лебедев, 1955; Гоньшакова, 1961).

Следуя намеченным ранее положениям Феннера (Fenner 1936), новозеландские авторы и С. И. Набоко согласно показали, что образование цеолитов идет на относительно небольших глубинах (по Феннеру, 62—216 футов, 20—70 м; по Стейнеру до 500 футов, 170 м) при воздействии на силикатную породу горячих (сотни градусов) водных растворов. Таким образом, цеолитизацию можно рассматривать как наложенный процесс изменения в условиях «цеолитовой фации».

Наши наблюдения над цеолитами бассейна р. Тэтэрэ в известной мере подтверждают эти положения. Цеолиты и сопутствующие им минералы выполняют все полости, существовавшие в эффузивах и туфах, и отчасти вместе с сопровождающей цеолиты хлоритовой минерализацией замещают первоначальные минералы породы.

Описанные цеолитовые образования р. Тэтэрэ резко отличаются от цеолитово-кальцитовой минерализации, подробно освещенной в работе Н. И. Андрусенко (1965) для восточнее расположенного Вилюйского траппового плато в пределах Тунгусской синеклизы, где цеолиты приурочены к трапповым дайкам, штокам и где образование цеолитов связывается с воздействием на трапповые тела вдоль тектонических трещин гидротермальных растворов. Процесс образования цеолитов в зонах гидротермально измененных долеритов, характерный для секущих интрузий описываемого нами района, объясняется Н. И. Андрусенко для штоковых интрузий Вилюйского траппового плато процессами щелочного метасоматоза, которым свойственно широкое развитие цеолитов, причем последние развиваются преимущественно по плагиоклазам.

Месторождения цеолитов бассейна р. Тэтэрэ, таким образом, могут служить примером весьма распространенных месторождений, связанных с наложенным цеолитовым процессом.

- Анастасенко Г. Ф. Датолит, пренит и апофиллит из бассейна р. Курейки.— Труды НИИГА, 1963, 133.
- Белоусов Г. Е., Кудряшова В. И. Зеленый апофиллит с р. Нидым (Эвенкийский нац. округ).— Труды Мин. музея, 1963, вып. 14.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Изд-во АН Груз. ССР, 1951.
- Глинка К. Д. Исследования в области процессов выветривания.— Труды СПб. об-ва естествоиспыт., 1906, 34, вып. 5.
- Гоньшакова В. И. Трапповый магматизм и магнетитовое оруденение юго-восточной части Сибирской платформы.— Труды ИГЕМ, 1961.
- Иванова В. П. Термограммы минералов.— Записки Всес. мин. об-ва, 1961, вып. 1.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: «Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
- Лебедев А. П. Трапповая формация Центральной части Тунгусского бассейна.— Труды Ин-та геол. наук, 1955, вып. 161, серия петрогр., № 46.
- Логвиненко Н. В., Карякин Л. И., Бергер М. Г., Кулеско Г. И. О минералах группы натролита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1963, вып. 3.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов.— Госгеолтехиздат, 1957.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Нырков А. А., Кобелев А. Г. Термоаналитическое изучение цеолитов. В сб. «Труды 6-го сов. по экспер. и техн. мин. и петр.». Изд-во АН СССР, 1962.
- Рожкова Е. В., Ершова К. С., Андрусенко Н. И. О воде в цеолитах.— Мин. сырье, 1962, вып. 6.
- Симонов А. И. Анальцит, натролит — В кн. «Минералы Ильменского заповедника». Изд-во АН СССР, 1949.
- Соболев В. С. Петрология траппов Сибирской платформы.— Труды Аркт. научно-исслед. ин-та, 1936, 43.
- Ферсман А. Е. Цеолиты России и их минералогия.— Избр. труды, т. I, 1952.
- Шкабара М. Н. Прениты из крымских изверженных пород.— Докл. АН СССР, 1949, 68, № 6.
- Шкабара М. Н., Е. А. Штурм. Цеолиты Нижне-Тунгусского бассейна.— Записки Всес. мин. об-ва, 1940, 2-я серия, ч. 69, вып. 1.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Гос. научно-техн. изд-во лит. по горному делу. М., 1962.
- Doelter G. Handbuch der Mineralchemie. B. II. Erste Hälfte. Dresden and Leipzig, 1914.
- Doelter C. Handbuch der mineralchemie, B. II. Dritte Teil, Dresden and Leipzig, 1921.
- Fenner C. N. Bore-hole investigations in Yellowstone Park.— J. Geol., 1936, 44, N 2, pt 11.
- Gaertner H., Machatscki F. Der Thomsonit aus dem Basalte von Disko.— Grönland. Zentrbl. Min., 1927, N 11, Abt. A.
- Hey M. I. Studies on the zeolites Thomsonite. Min. mag., 1932, 23, N 137.
- Hey M. 2. Studies on zeolites Natrolite and metanatroilite.— Min. Mag., 1932, 23, N 139.
- Hey M. Studies on the zeolites Mesolite. Min. Mag., 1933, 23, N 143.
- Hey, Vanister F. Studies on the zeolites Mesolite.— Min. Mag., 23, N 143.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie. B. II. Leipzig, 1897.
- Steiner A. Hydrothermal alteration at Wairakei.— New Zealand Repz.— Econ. Geol., 1953, 48, N 1.

**ШАБАЗИТ (ФАКОЛИТ) ИЗ БАЖЕНОВСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТА**

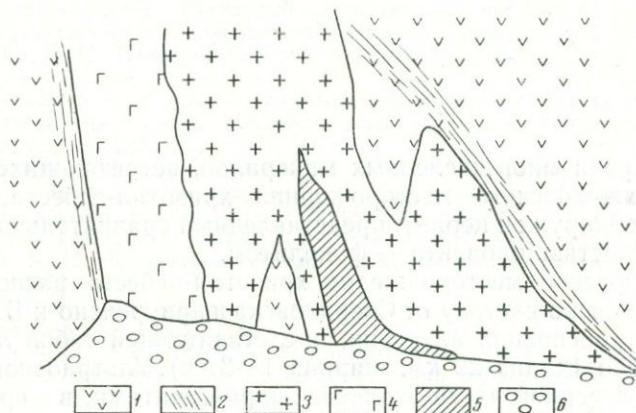
Среди многочисленных минералов, встречающихся в породах Баженовского месторождения хризотил-асбеста, нами впервые обнаружен цеолит, представленный сравнительно редкой разновидностью шабазита — факолитом.

Баженовское месторождение хризотил-асбеста расположено в 85 км к северо-востоку от Свердловска и приурочено к Баженовской ультраосновной интрузии, представляющей собой линзообразное тело (длина 22 км, ширина 1—3 км). Ультраосновная интрузия в северной части сложена пироксенитами, в средней и южной — перидотитами, в западной — габбро. С востока и юга ультраосновная интрузия контактирует с более молодым гранитным массивом. Гранитоидная магма по тектоническим разломам внедрилась в пределы ультраосновного массива, образовав дайки с многочисленными апофизами, секущими перидотитовый массив. Весьма характерно, что гранитная магма в результате ассимиляции различных количеств ультраосновных пород образует все переходы к диоритам, гранодиоритам и габброидным породам. Наиболее распространены в пределах ультраосновного массива диоритовые дайки, имеющие местами довольно значительную мощность и прослеживающиеся по простиранию на несколько километров. В контакте с ультраосновными породами жильные диориты в результате контактово-метасоматических процессов нередко превращены в гранатово-везувиановые, гранатово-пироксеновые, гранатово-хлоритовые породы (Соколова, 1955).

В восточном борту Северного (бывшего 11) карьера при изучении диоритовой дайки, вскрытой этим карьером, нами были обнаружены скопления кристаллов шабазита (фиг. 1). В краевой части дайки наблюдается зона гранатово-везувиановых пород мощностью в 2—3 м. В неизменной части диоритовая дайка сложена плагиоклазом, кварцем, роговой обманкой; вторичные минералы — хлорит и цоизит. Состав диорита (в %): плагиоклаз 40—50, кварц — 5—8, роговая обманка и хлорит 20—25, цоизит 20—25.

Плагиоклаз — альбит или олигоклаз (№ 8—12). Размер зерен 0,01—0,07 мм, но отдельные кристаллы достигают 0,2—0,5 мм.

Роговая обманка представлена выделениями неправильной формы, размером 0,05—0,5 мм. Окраска зеленовато-бурая, отмечается довольно заметный плеохроизм. По составу является обыкновенной роговой обманкой.



Фиг. 1. Зарисовка участка диоритовой дайки с цеолитовой минерализацией. Масштаб 1 : 50

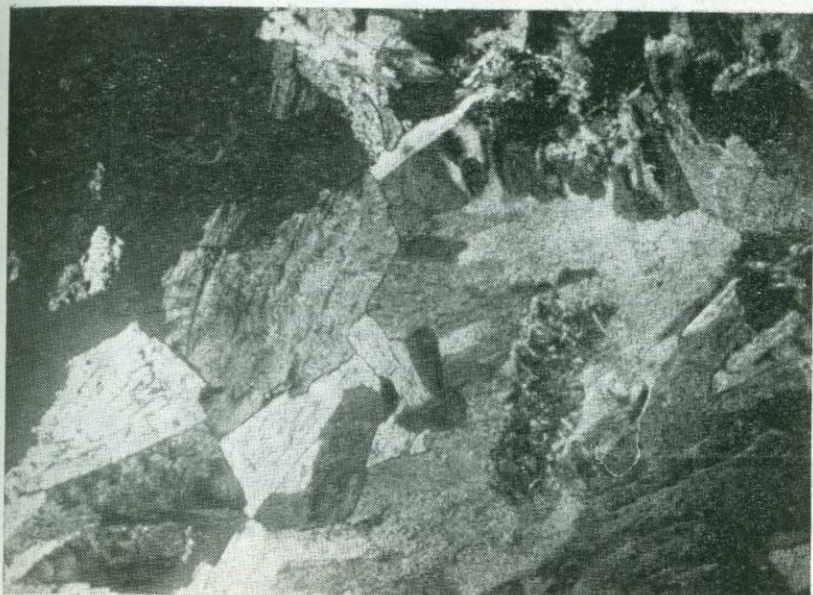
1 — серпентинит; 2 — рассланцованный серпентинит; 3 — диорит; 4 — гранатово-везувиановая порода; 5 — зона пренита с цеолитом — шабазитом; 6 — отвал

Кварц образует неправильные зерна размером 0,02—0,04 мм.

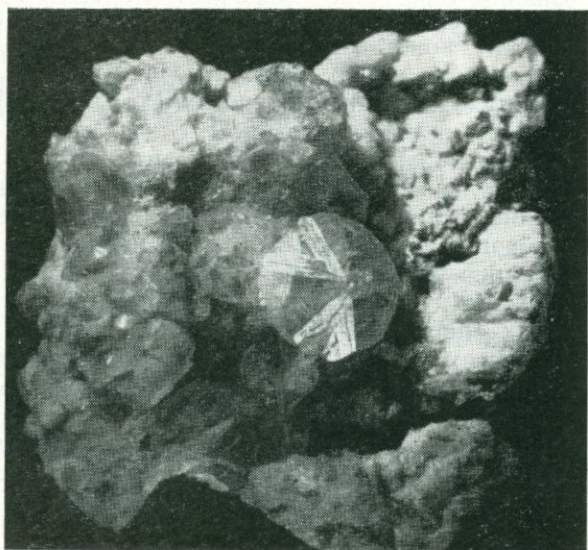
Цоизит образует мелкие зерна (размер 0,01—0,03 мм) неправильной формы.

Гранатово-везувиановая зона довольно резко отделяется от диоритовой породы. Сложена эта порода на 30—35% гранатом, на 20—25% пироксеном (диопсидом), на 20—25% хлоритом, на 5—10% везувианом, 3—5% падает на долю рудного минерала (Соколова, 1955, 1960). В диоритовой части жилы наблюдаются небольшие участки измененных пород, резко выделяющихся на фоне серых диоритов белым цветом (см. фиг. 1). Микроскопическое изучение показало, что эти участки сложены пренитом. Пренит образует агрегаты таблитчатых кристаллов (фиг. 2). Оптические свойства пренита $n_g = 1,640 (\pm 0,003)$; $n_m = 1,631 (\pm 0,003)$; $n_p = 1,620 (\pm 0,003)$; $n_g - n_p = 0,020$. Оптически положительный, удлинение отрицательное.

В многочисленных пустотах, отмечающихся в измененных участках, сложенных пренитом, локализуются кристаллы шабазита (фиг. 3). Размер кристаллов шабазита от 1 до 5 мм. Цвет белый или слегка желтоватый. Шабазит образует тройники —



Фиг. 2. Пренитовая зона. Увел. 12, с анализатором



Фиг. 3. Кристаллы шабазита, расположенные в полостях выщелачивания. Хорошо видны отдельные грани. Увел. 6



Фиг. 4. Кристаллы факолита. Увел. 10

сросты гексагональных кристаллов (фиг. 4). Такая разновидность шабазита носит название факолит. Все грани факолита хорошо выражены в кристаллах описываемого минерала (см. фиг. 3, 4). Оптические константы шабазита: $n_g = 1,483 \pm 0,003$; $n_p = 1,481 \pm 0,003$; $n_g - n_p = 0,002$. Тщательно отобранные кристаллы шабазита проанализированы химически (аналитик М. Г. Замуруева). Результат приведен в табл. 1. Здесь же для сравнения приведен анализ шабазита из жил в андезите (Deer a. oth., 1963).

Сравнение анализов показало, что состав этих шабазитов близок. Исключение составляет MgO , который присутствует в описываемом шабазите из Баженова и почти никогда не встречается в шабазитах из других мест. Присутствие MgO , возможно, объясняется высоким содержанием окиси магния во вмещающих ультраосновных породах. (Баженовские диориты содержат MgO в количестве 5—6%)¹. Пересчет химического анализа на кристаллохимическую формулу дал следующее: $(Ca_{0,72} \cdot Na_{0,02} K_{0,23}) Al_{1,78} Mg_{0,16} Fe_{0,04} Si_{4,02} O_{11,76} \cdot 8H_2O$.

Таким образом, исследование минерала показало, что наблюдается отклонение от идеальной формулы минерала шабазита $CaAl_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ в результате изоморфизма $(Na, K) Si \rightleftharpoons Ca, Al$.

¹ Повторная специальная проверка количества MgO в исследуемом минерале показала, что MgO содержится 0,92%.

Таблица 1

Химический состав шабазита (в вес. %)

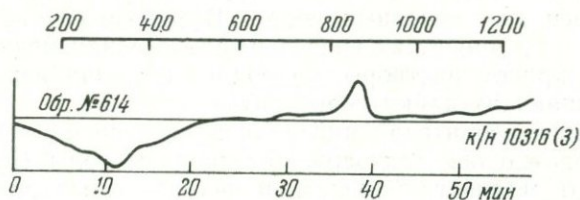
Окислы			Окислы		
	1	2		1	2
SiO ₂	48,08	48,78	CaO	8,14	9,77
TiO ₂	Сл.	—	Na ₂ O	0,09	0,98
Al ₂ O ₃	18,26	18,04	K ₂ O	2,24	0,60
Fe ₂ O ₃	0,62	Сл.	H ₂ O ⁺	14,63	—
FeO	Не обн.	—	H ₂ O ⁻	6,42	22,04
MnO	0,01	—			
MgO	1,31	—	Сумма	99,80	100,21

1—шабазит из Баженовского месторождения, аналитик М. Г. Замуруева;
2—псевдоромбический шабазит из жил в андезите, Югославия (Deer a. oth. 1963).

Спектральный анализ показал присутствие в минерале следующих элементов (кроме приведенных в химическом анализе): Cu — 0,000 *n*, Zr — 0,0 *n*, Sr — 0, *n*⁺, Ba — 0,0 *n*.

Рентгенометрическая характеристика шабазита приведена в табл. 2. Исследование произведено в рентгеновской лаборатории ИГЕМ АН СССР А. С. Анисимовой. Сопоставление полученных данных с эталоном (Михеев, 1957) дало хорошее совпадение основных линий шабазита и наличие магнизиальной составляющей в минерале.

Термическое исследование минерала, произведенное в термической лаборатории ИГЕМ АН СССР Н. Ф. Соловьевой (фиг. 5),



Фиг. 5. Термограмма шабазита

выявило наличие эндотермического эффекта при температуре 270—280° С (выделение воды) и экзотермический эффект при температуре 860—870° С. Экзотермический эффект связан, видимо, со структурной перестройкой вещества. Все приведенные данные позволяют считать исследуемый минерал факолитом (с повышенным содержанием MgO).

Таблица 2

Рентгенометрическая характеристика шабазита

№ линий	<i>d</i>	№ линий	<i>d</i>	№ линий	<i>d</i>
1	10,45	22	1,867	43	1,238
2	9,30	23	1,843	44	1,228
3	6,85	24	1,802	45	1,208
4	5,46	25	1,768	46	1,197
5	4,98—4,77	26	1,720	47	1,188
6	4,31	27	1,688	48	1,170
7	3,87	28	1,647	49	1,156
8	3,56	29	1,581	50	1,126
9	3,45	30	1,555	51	1,109
10	3,24	31	1,514	52	1,092
11	3,16	32	1,484	53	1,081
12	{ 2,92	33	1,467	54	1,069
13	{ 2,87	34	1,448	55	1,063
14	2,77	35	1,419	56	1,052
15	2,66	36	1,400	57	1,044
16	2,61	37	1,363	58	1,034
17	2,49	38	1,337	59	1,020
18	2,30	39	1,328	60	1,015
19	2,08	40	1,313	61	1,010
20	1,982	41	1,286	62	1,004
21	1,908	42	1,267	63	1,996

По данным Уолкера (Wolker, 1951), шабазит в форме факолита характерен для основных пород. В данном случае факолит образовался при процессах гидротермального изменения диоритовых даек, причем растворы, возможно, обогащались магнием за счет вмещающих дайку перидотитов.

Присутствие цеолитовой минерализации в породах Баженовского месторождения подтверждает наши выводы (Еремеев и др., 1959) о малой глубинности и низкотемпературности процессов гидротермального метаморфизма при асбестообразовании.

ЛИТЕРАТУРА

- Еремеев В. П., Меренков Б. Я., Петров В. П., Соколова Л. А. Хризотил-асбестовые месторождения как одна из форм контактового воздействия гранитоидов на ультраосновные породы.—Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 31.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Гостехиздат, 1957.

- Соколова Л. А. К вопросу о генезисе гранатово-везувиановых жил среди серпентинитов.— Труды ИГН АН СССР, серия петрогр., 1955, вып. 165, № 47.
- Соколова Л. А. Петрография пород района Баженовского месторождения хризотил-асбеста и некоторые вопросы метаморфизма этих пород.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 47.
- Ферсман А. Е. Материалы к исследованию цеолитов России.— Труды Геол. музея, 1914, 7, вып. 5.
- Ферсман А. Е. Материалы к исследованию цеолитов России.— Труды Геол. и мин. музея, 1922, 2, вып. 7.
- Deer W. D., Howie R. A., Zussman J. Rockforming minerals, v. IV. London, 1963.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. 2, 2, 1921.
- Walker G. P. L. The amygdale minerals in the Tertiary lavas of Ireland. The distribution of chabazite habits and zeolithes in the Garron plateau area, County Antrim.— Min. Mag. and J. Min. Soc., 1951, N 215, December, 29.

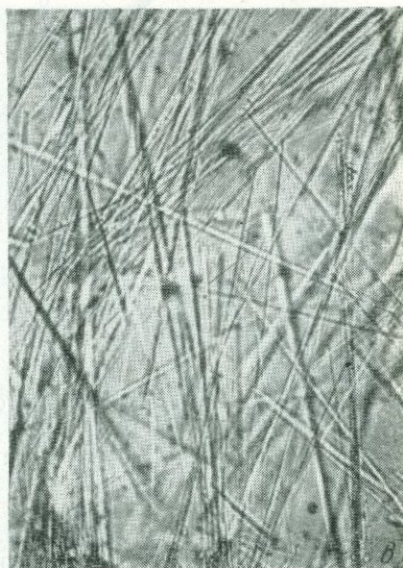
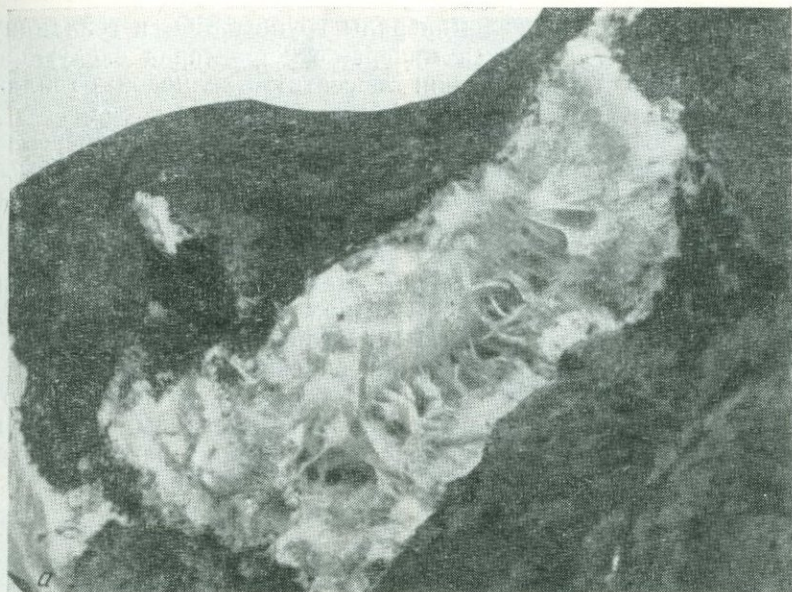
**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОБРАЗЦОВ
ПРИРОДНОГО И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОРДЕНИТОВ**

А. Е. Ферсман относил морденит к весьма редкой разновидности тонкоигольчатого цеолита. В 1916 г. на территории России были известны всего три месторождения этого минерала (Ферсман, 1952). В 1940 г. были описаны ватоподобные агрегаты морденита в бассейне р. Нижней Тунгуски (Шкабара, Штурм, 1940). В 40-х годах морденит был установлен на Кавказе (Белянкин, Петров, 1945). Птилолитовая разновидность данного минерала из устья р. Уравели была описана Г. В. Гвахария (Гвахария, 1951). Впоследствии морденит неоднократно отмечался в Поволжье и Западном Казахстане (Васильев, 1954) и в осадочных породах восточного склона Урала (Рентгартен, 1945). Из зарубежных работ следует отметить описание морденита в измененных пехштейнах о-ва Арран (Harris, Brindley, 1954) и в кварцевых латитах района Тинтик, Юта (Stringham, 1950).

В большинстве перечисленных работ морденит рассматривается как низкотемпературный гидротермальный минерал вулканических комплексов. Однако находки морденита в неизмененных морских осадках позволили ряду авторов предположить возможность его образования в стадию диагенеза осадочных образований. В данной работе описываются четыре разновидности морденита. Три из них характеризуют природный морденит из различных районов Союза (Грузия, Ц-5; Армения, Ц-19; Западно-Сибирская низменность, Ц-18) и один получен путем гидротермального синтеза в процессе превращения базальтового стекла (ЭК-1).

**МИНЕРАЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ
ОПИСАНИЕ ОБРАЗЦОВ**

Морденит Орали (Ц-5). Морденит обнаружен в 10 км к З-ЮЗ от г. Ахалцихе, в районе агатового месторождения (ранее этот цеолит не описывался). Стенки карьера сложены крупнообломочным туфом андезитового состава. Морденит заполняет пустоты между отдельными обломками пород и центральную часть ветвящихся трещинок. Морденит представлен белой волокнистой разновидностью (фиг. 1, а). Кроме морденита,



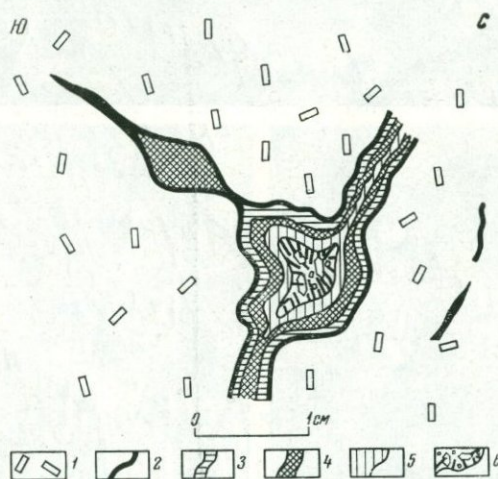
Фиг. 1. Мордениты Грузии (Орали) и Армении (Саригюх)

a — агрегат морденита в туфе, иголки морденита нарастают на стенках полости, образовавшейся между обломками породы андезит-дацитового состава, натур. вел.; *б* — агрегат морденита и халцедона, халцедон образует шарики среди иголок морденита, иммерсионный препарат, увел. 70, без анализатора; *в* — иголки морденита, Саригюх, иммерсионный препарат, увел. 150, без анализатора

в пустотах присутствуют минералы группы SiO_2 и гейландит. Для названного комплекса минералов характерна следующая последовательность выделения: люссатит → халцедон → гейландит → морденит.

Под микроскопом волокнистый агрегат состоит из переплетающихся между собой иголочек. Длина иголочек 0,1—0,2 мм, толщина 0,1—4 мк. Химический состав морденита и некоторые оптические константы представлены в табл. 2, 3. Рентгеновская характеристика минерала представлена в табл. 1 (см. фиг. 5, а). Наиболее характерные межплоскостные расстояния (кХ): 9,1; дублет 3,82; 3,73—3,74; триплет 3,51; 3,46—3,38; 3,22.

Образец Саригюх (Ц-19). Морденит залегает в 1,5 км к востоку от дер. Саригюх (Иджеванский район, Армения), в северо-западной стенке разведочного карьера¹. Стенка выработки сложена интенсивно монтмориллонитизированным порфиритом со стекловатой основной массой. Порфирит разбит серией

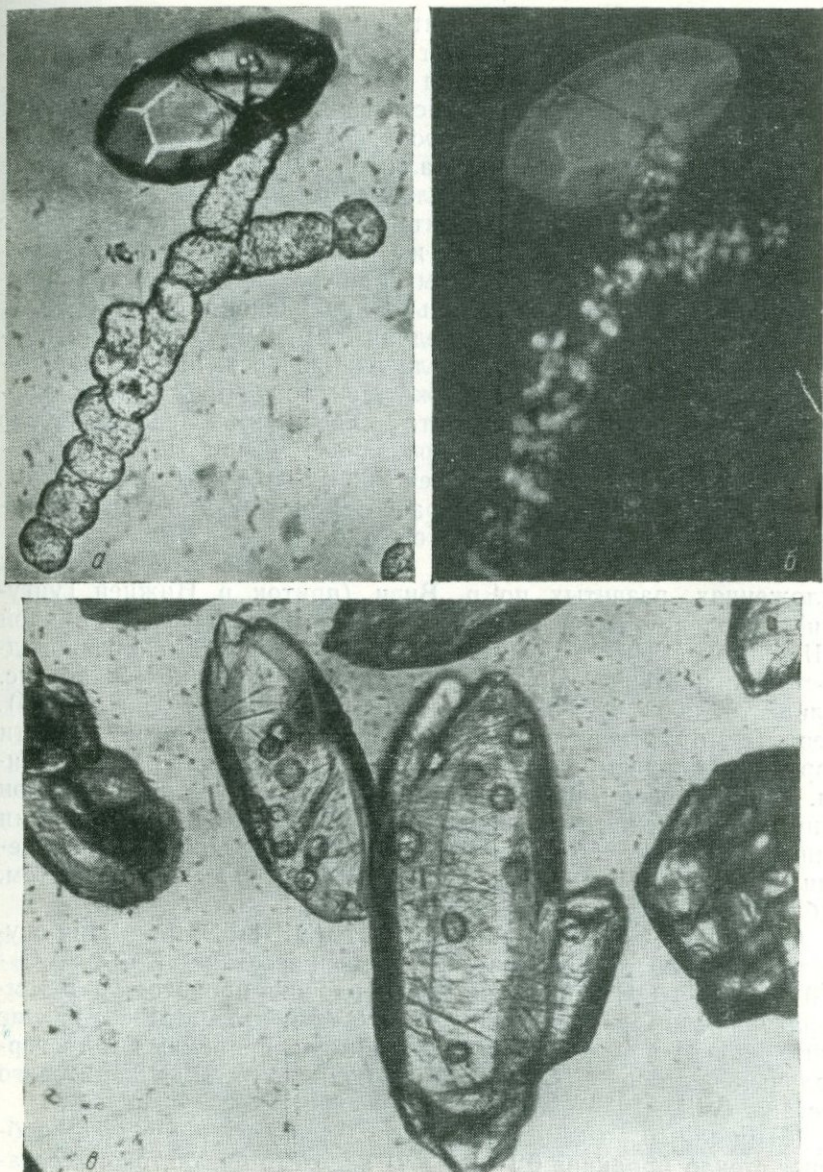


Фиг. 2. Строение морденитсодержащего прожилка. Саригюх, северная стенка карьера, уменьш. в 2 раза

1 — монтмориллонитизированный порфирит; 2 — гейландит; 3 — карбонат; 4 — серый халцедон; 5 — люссатит; 6 — морденит со сферическими выделениями халцедона и кристаллами кварца

крутопадающих трещин, выполненных агатом, карбонатом и цеолитами. В пересечении трещин образуются раздувы, заполненные названными минералами (фиг. 2). Последние образуют серию концентрических зон, по которым можно судить о следующих стадиях минералообразования: гейландит → кальцит → серый

¹ Морденит данного месторождения ранее не описывался.



Фиг. 3. Халцедон и кварц из центральной части пустот, Саригюх

a — халцедоновый агрегат стебельчатой формы, стебелек увенчан кристаллом кварца, иммерсионный препарат, увел. 70, без анализатора; *б* — то же в скрещенных николях, видно волокнистое строение халцедонового агрегата; *в* — кристаллы кварца с твердыми включениями иголок морденита и шарообразных выделений халцедона, иммерсионный препарат, увел. 70, без анализатора

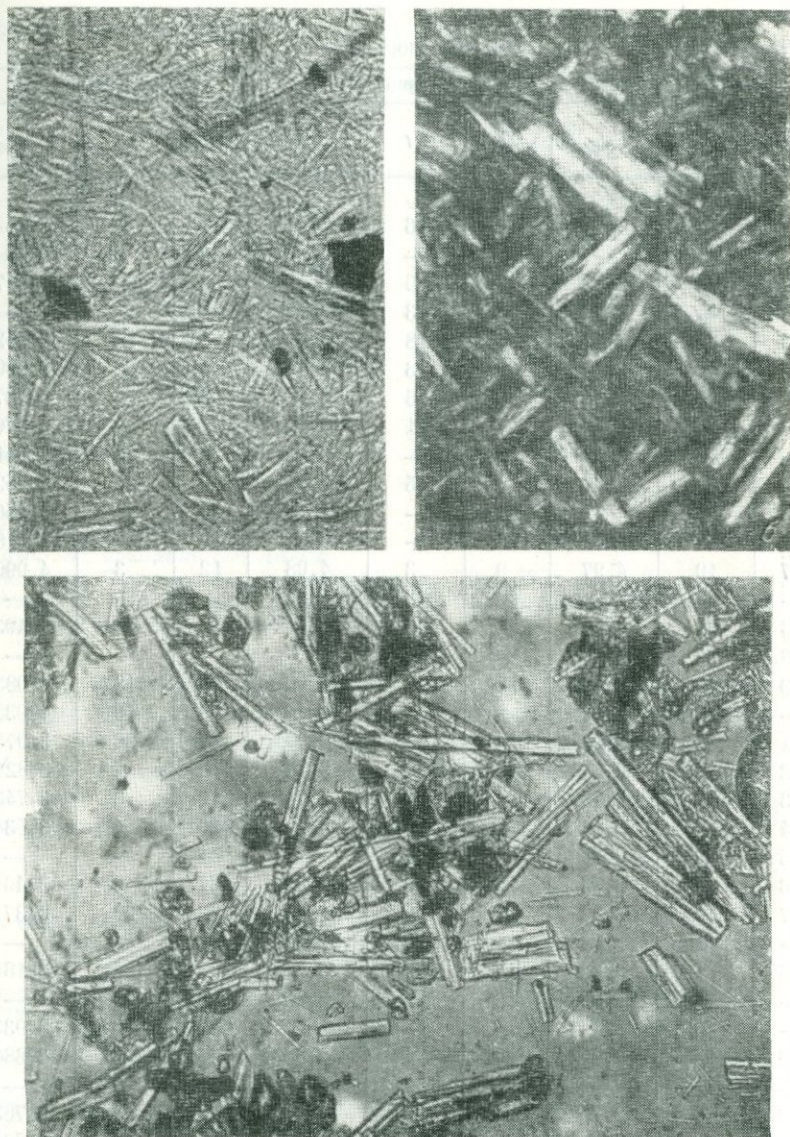
халцедон → люссатит → морденит → халцедон → кварц. Как видно на фиг. 2, морденит выполняет центральные части пустот и трещин. Тонкие иголки морденита нарастают на стенках полостей, образуя сложно переплетающийся войлокоподобный агрегат. На более поздней стадии минералообразования происходило выделение халцедона и кварца. Халцедон образует шарообразные выделения, нанизанные на игловидные кристаллы морденита (см. фиг. 1, б, в). Весьма характерными являются стебельчатые агрегаты халцедона, состоящие из серии шарообразных выделений. На конце этих своеобразных стебельков очень часто нарастают кристаллы кварца идеально правильной формы (фиг. 3, а—в). Размер сферондов халцедона 0,01—0,05 мм. Длина кристаллов кварца 0,1—0,5 мм вдоль длинной оси. Многие кварцевые кристаллы пронизаны множеством тончайших иголок морденита (см. фиг. 3, в). В агрегате морденит имеет снежно-белую окраску. Отдельные иголки прозрачны. Длина иголок 400—1000 мк; ширина в поперечном сечении 0,1—0,4 мк (см. фиг. 1, в). В отличие от предыдущего образца морденит этого месторождения существенно натриевый (см. табл. 1).

Тунгусский морденит (Ц-18) встречается в туфовых отложениях, развитых по р. Виви (приток р. Нижней Тунгуски). Мордениты из этого района ранее описывались Шкабарой и Штурмом (1940). В отличие от двух описанных выше разновидностей нижнетунгусский морденит имеет таблитчатый габитус. Длина табличек 0,3—0,5 мм, ширина 0,05—0,1 мм (фиг. 4, а, б). Цеолит этот относится к натриево-кальциевой разновидности морденита, причем кальций несколько преобладает над натрием. Таким образом, по отношению суммы щелочей к кальцию он занимает промежуточное положение между двумя предыдущими минералами (см. табл. 1). Показатель преломления в направлении n_m также имеет некоторое промежуточное значение (см. табл. 2).

Синтетический морденит (ЭК-1). Эймс и Занд осуществили синтез морденита из смеси состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$. Образование морденита происходило в температурном интервале от 200 до 300°С (Ames, Sand, 1958). Эллис синтезировал морденит путем воздействия природных гидротермальных растворов ($t = 230^\circ\text{C}$) на порошок стекла дацитового состава (Ellis, 1960).

Нами для синтеза морденита использовалось природное дробленое стекло (фракция 0,1—0,2 мм) андезитово-базальтового состава (в %): SiO_2 — 54,53; TiO_2 — 1,02; Al_2O_3 — 17,30; Fe_2O_3 — 9,69; FeO — 2,63; MnO — 0,03; MgO — 1,72; CaO — 8,28; Na_2O — 3,32; K_2O — 1,80; сумма 100,32.

Порошок этого стекла в платиновом тигле помещался в автоклав из жаропрочной стали. Рабочая камера автоклава на $\frac{1}{3}$ свободного пространства заполнялась дистиллированной водой.



Фиг. 4. Образцы природного и синтетического морденитов

а — агрегат пластинчатых кристаллов морденита р. Нижней Тунгуски, иммерсионный препарат, увел. 70, без анализатора; *б* — то же, николи +; *в* — пластинки синтетического морденита (обр. ЭК-1); морденит получен при гидротермальном изменении андезито-базальтового стекла, иммерсионный препарат, увел. 150, без анализатора

Таблица 1

Рентгенометрическая характеристика морденита

Орالي			Саригюх			Нижняя Тунгуска		
№ линий	<i>I</i>	<i>d</i>	№ линий	<i>I</i>	<i>d</i>	№ линий	<i>I</i>	<i>d</i>
—	—	—	1	6	16,05	1	—	—
—	—	—	—	—	—	2	5	14,79
1	19	13,58	2	6	13,49	3	16	13,517
—	—	—	3	3	11,54	—	—	—
2	38	10,02	4	8	9,80	4	14	9,952
3	100	9,40	5	8	8,94	5	100	8,9994
4	28	6,59	6	6	6,65	6	5	6,6379
5	27	6,40	7	1	6,34	7	9	6,3709
—	—	—	—	—	—	8	3	6,0414
6	31	5,80	8	5	5,74	9	21	5,7520
—	—	—	—	—	—	10	1	5,4560
—	—	—	—	—	—	11	1	5,3186
7	19	4,97	9	3	4,98	12	3	4,9965
—	—	—	10	3	4,75	—	—	—
8	38	4,52	11	8	4,54	13	24	4,4935
9	25	4,41	—	—	—	—	—	—
10	19	4,09	12	3	4,10	15	13	4,0836
—	—	—	—	—	—	16	19	4,0359
11	62	3,98	13	9	3,97	17	20	3,9751
12	22	3,82	14	7	3,82	18	1	3,8229
13	16	3,73	—	7	3,74	19	3	3,7433
14	25	3,54	—	—	—	20	4	3,5349
15	24	3,51	—	—	—	—	—	—
16	47	3,46	15	9	3,47	21	6	3,4616
17	50	3,38	—	—	—	22	26	3,3713
—	—	—	16	9	3,36—3,33	—	—	—
18	81	3,22	17	10	3,18	23	36	3,1810
—	—	—	18	2	3,10	—	—	—
—	—	—	—	—	—	24	10	3,0333
19	25	2,892	19	4	2,88	25	6	2,8801
—	—	—	20	2	2,83	—	—	—
20	9	2,702	21	3	2,70	26	4	2,7636
—	—	—	—	—	—	27	1	2,6970
21	19	2,557	22	4	2,55	28	6	2,5549
22	13	2,516	—	—	—	29	1	2,5132
23	9	2,47	—	—	—	30	1	2,4677
—	—	—	—	—	—	31	1	2,3433
—	—	—	—	—	—	32	1	2,2638

Таблица 1 (окончание)

Орали			Саригюх			Нижняя Тунгуска		
№ линий	<i>I</i>	<i>d</i>	№ линий	<i>I</i>	<i>d</i>	№ линий	<i>I</i>	<i>d</i>
—	—	—	—	—	—	33	3	2,2198
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	34	1	2,2018
24	7	2,108	—	—	—	—	—	—
25	13	2,041	—	—	—	—	—	—
26	11	2,012	—	—	—	—	—	—
27	12	1,991	—	—	—	—	—	—
28	12	1,946	—	—	—	—	—	—
29	16	1,808	—	—	—	—	—	—

Условия съемки. Морденит Орали (Ц-5): Fe, RC=5; 7 mA; 33 kV; 200 имп/сек; вращение 360 мм/час.

Морденит Саригюх (Ц-19); Fe-излучение, 2R = 57,3; d = 0,6.

Морденит с р. Нижней Тунгуски (Ц-18); Cu-излучение; RC = 4, 10 mA; 42 kV; 1000 имп/сек; вращение 360 мм/час.

После герметизации автоклав помещался в электронагревательную печь ТГ-1. Температура опыта определялась при помощи платиновой-платиново-родиевой термпары. Опыт длился 13 суток при температуре 200°С и давлении насыщенного пара 15,4 атм. После окончания опыта была произведена закалка образца. В процессе длительной гидротермальной обработки

Таблица 2

Химические анализы морденитов (в вес. %)

Компоненты	Орали (Ц-5) *	Нижняя Тунгуска (Ц-18) *	Саригюх (Ц-19) **	Компоненты	Орали (Ц-5) *	Нижняя Тунгуска (Ц-18) *	Саригюх (Ц-19) **
SiO ₂	67,77	64,06	73,10	CaO	4,18	5,31	2,00
TiO ₂	0,06	Не обн.	Не обн.	K ₂ O	1,44	0,15	0,39
Al ₂ O ₃	11,02	11,62	9,23	Na ₂ O	0,45	3,92	3,07
Fe ₂ O ₃	0,46	0,79	0,93	H ₂ O ⁺	6,53	7,20	8,75
FeO	Не обн.	0,25	Не обн.	H ₂ O ⁻	5,92	6,53	2,35
MnO	Сл.	Не обн.	Сл.				
MgO	1,78	0,23	Не обн.	Сумма	99,61	100,06	99,82

* Аналитик М. Г. Замуруева, ИГЕМ.

** Аналитик Р. М. Телешова, ИГЕМ.

порошок стекла превратился в серовато-зеленую массу. Исследование агрегата под микроскопом в иммерсионной жидкости показало, что центральные части обломков заместились тонкочешуйчатым минералом грязно-зеленого цвета. Данные рентгеновского исследования позволили отнести его к группе монтмориллонита (фиг. 5). По периферии обломков образовался пластинчатый бесцветный минерал, определенный как гейландит ($n_{cp} = 1,486$). Пространство между отдельными крупинками оказалось выполненным бесцветными игловидными кристаллами. Кристаллооптические определения (табл. 3) и рентгенометриче-

Таблица 3

Главные оптические константы морденитов

Образец	n_g	n_m	n_p	Угасание
Орали (Ц-5)	—	1,468	—	N_m
Нижнетунгусский (Ц-18)	—	1,475	—	N_m
Саригюх (Ц-19)	—	1,4883	—	N_m
ЭК-1	1,4763	—	1,4752	N_m

ская характеристика этого минерала (табл. 4) позволили отнести его к группе морденита. По морфологическим особенностям кристаллы синтезированного цеолита напоминают натриево-кальциевый морденит Нижней Тунгуски.

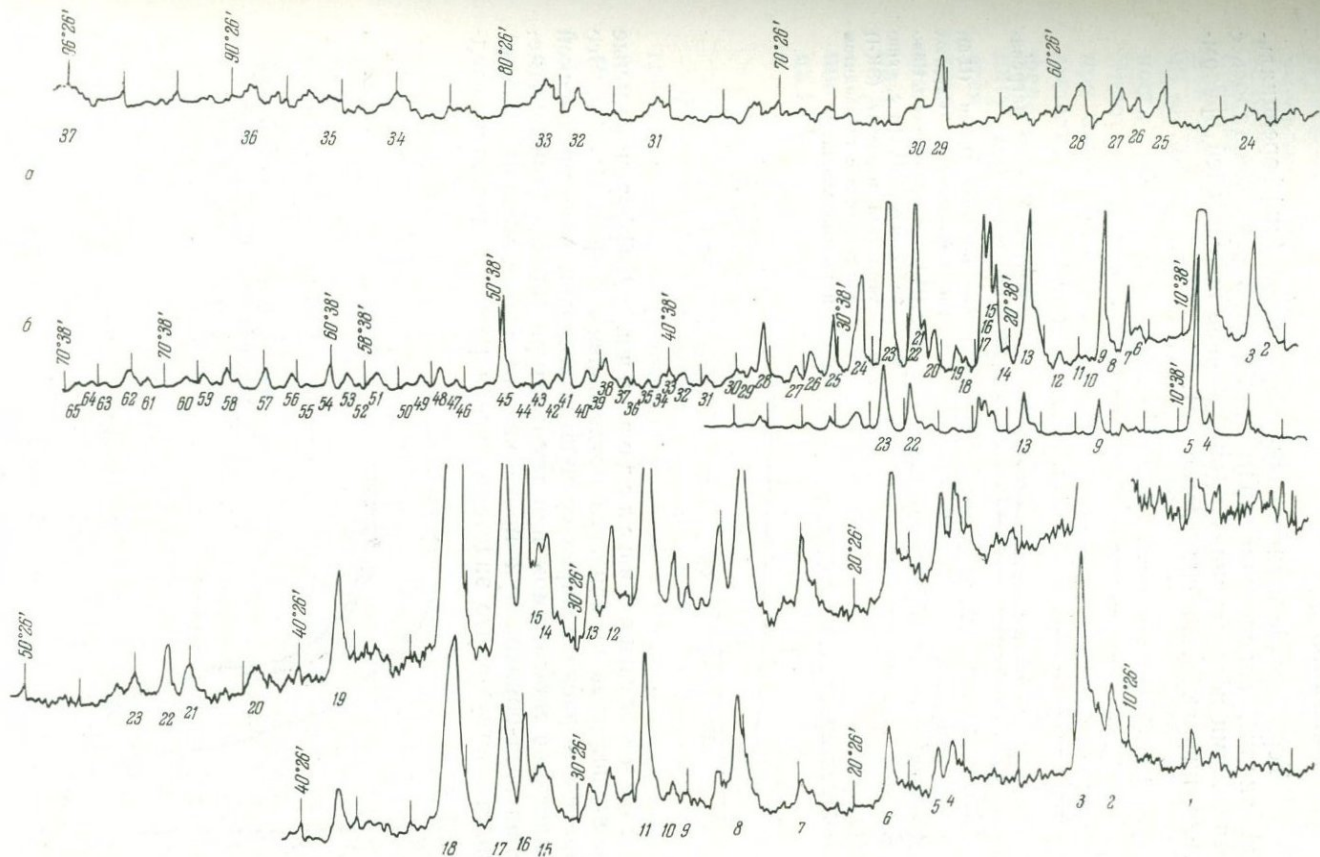
Таблица 4

Дебаграмма смеси монтмориллонита, гейландита и морденита

I	$d/n, kX$	I	$d/n, kX$	I	$d/n, kX$	I	$d/n, kX$
4	18,9	1	1,914	6	3,54 M	1	1,124
Размытое кольцо	9,59 M	2	1,828	10	3,17 M	2	1,392
			1,787 M	2	2,96 M	2	1,362
2	7,95	4	1,724	9	2,69 M	1	1,328
10	7,18	4	1,661	2	2,552 M	2	1,312
2	5,53 M	4	1,618	1	2,138	1	1,267
9	5,02	2	1,544	2	2,068 M	1	1,228
4	4,59 M	2	1,477 M	4	1,978	2	1,201
10	4,10 M	2					

Условия съемки: Fe-излучение; $2R = 57,3$; $d = 0,6$.

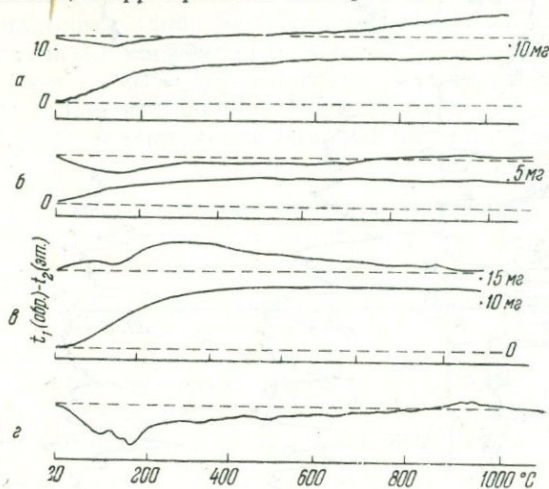
Примечание. Индексом M отмечены линии морденита.



Фиг. 5. Рентгеновские спектры морденитов
 а — морденит Орала; б — морденит р. Нижней Тунгуски

ТЕРМООПТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МИНЕРАЛОВ

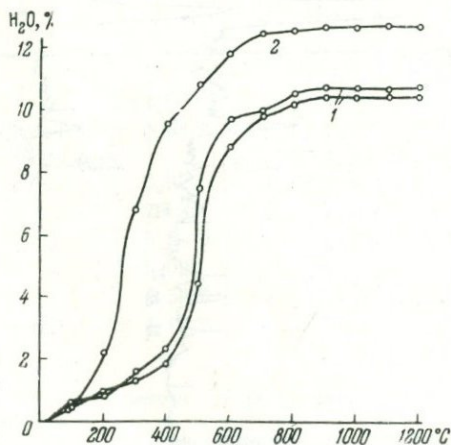
Термическое исследование морденитов (дифференциальный анализ, определение воды прибором Берга) сочеталось с оптическими исследованиями (определение показателей преломления, инфракрасная спектроскопия).



Фиг. 6. Кривые нагревания морденитов

а — морденит Орала (Ц-5);
б — морденит Саригюх (Ц-19);
в — морденит р. Нижней Тунгуски (Ц-18);
г — синтетический морденит (ЭК-1) в ассоциации с гейландитом и монтмориллонитом

Термические исследования. Дифференциальные кривые и кривые потери веса представлены на фиг. 6, *а—г*. Все образцы морденита характеризуются широкой эндотермической областью с максимумом при температуре 150°С. Данные изменения веса образца при прокаливании (термовесовая кривая) свидетельствуют, что эндотермическая реакция является след-



Фиг. 7. Кривые обезвоживания морденитов в бюретке Берга

1 — обр. Ц-5; 2 — обр. Ц-18

ствием выделения летучей фазы. Определение особенностей потери веса на приборе Берга (фиг. 7) однозначно показало, что уменьшение веса образца связано с выделением воды (реагент—гидрид Са). Особенности выделения воды зависят от состава образца. Кальциевый морденит (кальций преобладает над суммой щелочей) выделяет воду преимущественно в интервале от 40 до 300°С (обр. Ц-5, 18). В существенно натриевой разновидности (обр. Ц-19) вода, по-видимому, связана более прочно. Эндотермическая реакция обезвоживания цеолита происходит при нагревании от 30 до 750°, хотя основное количество воды выделяется в интервале от 30 до 300°. Судя по характеру дифференциальных кривых, синтетический морденит близок к мордениту Ц-19 (фиг. 6, б, г). Четкий экзотермический эффект отмечается только на одной термограмме (обр. Ц-18). По аналогии с другими цеолитами можно предположить, что возникновение этого эффекта связано с перестройкой решетки в процессе ее разрушения.

Оптические определения. Данные, характеризующие изменение показателя преломления при нагревании образца Ц-18:

Температура	300°	500°	1200°
Показатель преломления . . .	1,465	1,470	1,489

Наименьший показатель преломления наблюдается после нагревания образца до температуры 300°С. Двупреломление морденита остается прежним. После обжига морденита до 1200° наблюдается образование пористого стекла с $n=1,489$. Изотермический обжиг морденита Ц-18 в течение 1 час при температуре 300°С привел к выделению 9,36% H₂O. Последующий обжиг в течение 1 час не вызвал дополнительных изменений образца.

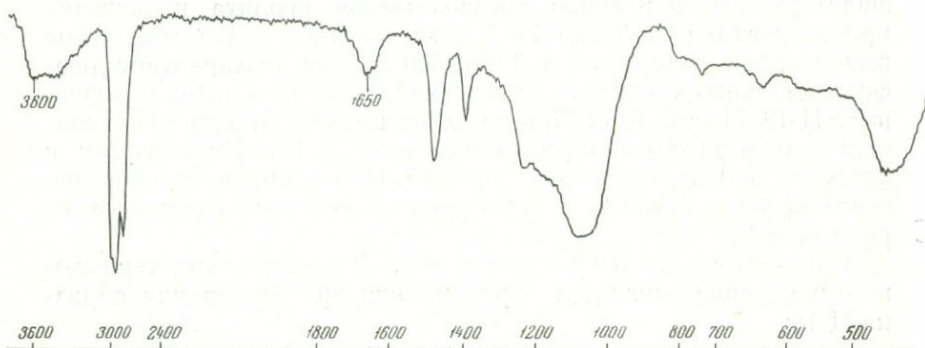
Данные инфракрасной спектроскопии. На фиг. 8 представлен спектр¹ естественного образца тунгусского морденита (Ц-18). О наличии в мордените молекулярной воды можно судить по присутствию полосы поглощения 1650 см⁻¹ (деформационные колебания ОН в группах H₂O). В диапазоне проявления валентных колебаний ОН-группировок наблюдаются 2 максимума 3450 и 3600 см⁻¹. Имеющиеся в нашем распоряжении данные пока не дают основания говорить о наличии в мордените гидроксила. Полосы 650 и 720 см⁻¹ с равным основанием можно отнести за счет колебаний ОН в гидроксильных соединениях и Si—O и Al—O в структурных постройках силикатного каркаса.

Наличие максимумов 3450 и 3600 см⁻¹ указывает на неодинаковую длину связи О—Н в молекулах воды.

¹ Спектр снят на спектрографе UR-10 В. И. Панеш.

ВЫВОДЫ

1. Для минералов, описанных под названием морденита, характерно широкое колебание содержания главных компонентов, в том числе K_2O , Na_2O , CaO , SiO_2 и Al_2O_3 . В данное время пока еще трудно судить о минералогических особенностях крайних членов группы морденита и возможных направлениях изоморфизма в промежуточных разновидностях.



Фиг. 8. Инфракрасный спектр морденита Нижней Тунгуски (обр. Ц-18)

2. Изменение состава минерала (переход от кальциевой разновидности к натриевой) сопровождается изменением оптических свойств (возрастание n). Характер дегидратации цеолита также определяется составом минерала.

3. Экспериментальные данные свидетельствуют об образовании морденита под действием гидротермальных растворов в условиях относительно низких температур и давлений.

ЛИТЕРАТУРА

- Белянкин Д. С., Петров В. П. Петрография Грузии. Изд-во АН СССР, 1945.
- Васильев В. С. Морденит в мезо-кайнозойских отложениях Нижнего Поволжья и Западного Казахстана.— Докл. АН СССР, 1954, 95, № 1.
- Гвахария Г. В. Цеолиты Грузии. Изд-во АН Груз. ССР, 1951.
- Рейнгартен Н. В. Цеолит из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях восточного склона Урала.— Докл. АН СССР, 1945, 48, № 8.
- Ферсман А. Е. Цеолиты России.— Избр. труды, т. 1, 1952.
- Шкабара М. Н., Штурм Е. А. Цеолиты Нижне-Тунгусского района.— Записки Всерос. мин. об-ва, 1940, ч. XIX, № 1.
- Ames L. L., Sand L. B. Hydrothermal synthesis of wairakite and calcium-mordenite.— Amer. Min., 1958, 43.
- Harris P. G., Bridley G. W. Mordenite as an alteration product in a pitchstone glass.— Amer. Min., 1954, 39, N 9/10.
- Stringham Br. Mordenite from Tintic Utah and discredited mineral arduite.— Amer. Min., 1950, 35, N 7—8.

ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СЕРЕБРЯНЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТОВ ТИПА А

В последнее время в лаборатории физической химии Института физической и органической химии им. П. Г. Меликишвили Академии наук Грузинской ССР были синтезированы и исследованы весьма интересные серебряные формы цеолитов типа А (гидросодалит, по Н. В. Белову). Результаты этих исследований опубликованы в серии работ (Цицишвили и др., 1962, 1964). Изучение оптических свойств, отношения к нагреванию и связанных с последним изменением структуры проведено в отделе минералогии Геологического института АН ГрузССР авторами данной статьи.

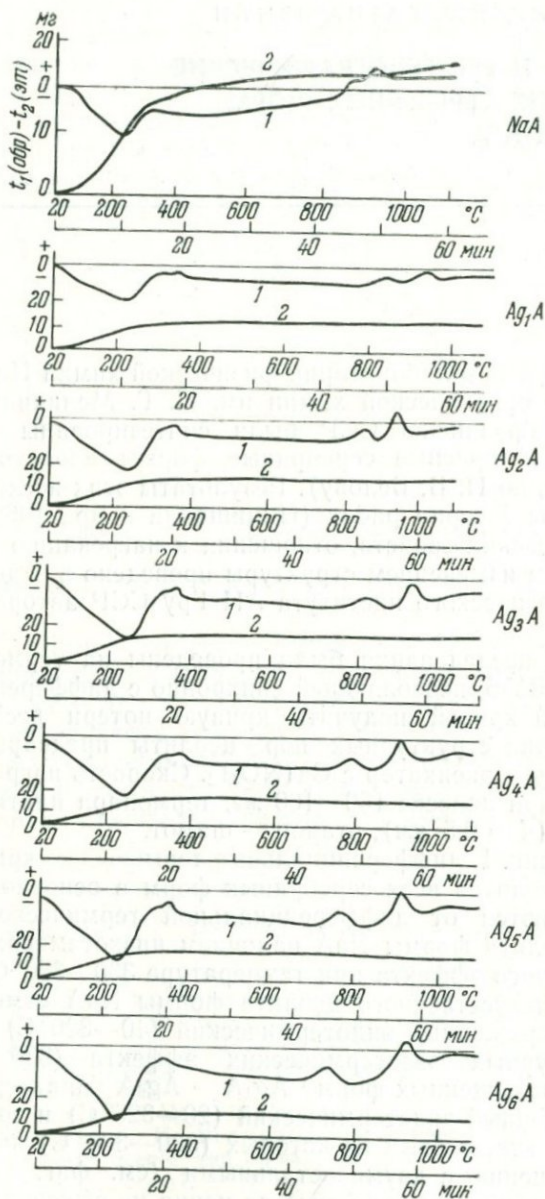
Термографические исследования были проведены на термовесовой установке АТВУ-5, позволяющей синхронно с дифференциальной термической кривой получать кривую потери веса. Для полного насыщения структурных пор цеолиты предварительно были помещены в эксикатор с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Скорость нагрева 16—17° в минуту при навеске 150—160 мг, термopара платина-платино-родиевая ($d = 0,5$ мм), эталон — шамот.

Как показано на фиг. 1, дифференциальные термические кривые искусственных цеолитов всех серебряных форм в основном идентичны и отличаются от дифференциальной термической кривой исходного цеолита формы NaA наличием низкотемпературного экзотермического эффекта при температуре 330—380° С.

На термограмме искусственного цеолита формы NaA отмечаются один четко выраженный эндотермический (40—320° С) и два высокотемпературных экзотермических эффекта (830—950° С). Для сереброзамещенных форм $^1 \text{Ag}_1\text{A} - \text{Ag}_6\text{A}$ характерны один четко выраженный эндотермический (20—325° С) и три экзотермических эффекта, первый из которых (330—380° С) выражен слабо по сравнению с двумя остальными (см. фиг. 1). Природа этого экзотермического эффекта до конца не выяснена.

Как видно из фиг. 1, изменение содержания серебра в исходном цеолите почти не отражается на положении эндотермическо-

¹ В серии образцов от Ag_1A до Ag_6A меняется относительное содержание серебра от $\text{Ag}_1\text{A}=2,70$ до $\text{Ag}_6\text{A}=32,36\%$ (табл. 1).



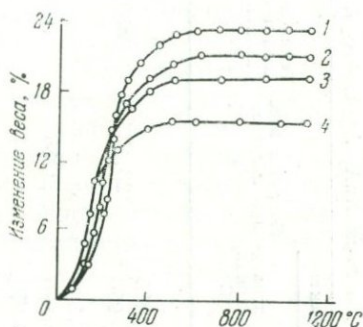
Фиг. 1. Термограммы серебросодержащих цеолитов типа А

1 — дифференциальные кривые; 2 — кривые потери веса, NaA — исходный натриевый цеолит, потеря веса 23,12%; Ag₁A — натриевый цеолит 2,70 % Ag, потеря веса 21,36%; Ag₂A — натриевый цеолит, 5,39% Ag, потеря веса 20,70%; Ag₃A — натриевый цеолит, 17,26% Ag, потеря веса 20,68%; Ag₄A — натриевый цеолит, 21,57% Ag, потеря веса 19,15%; Ag₅A — натриевый цеолит, 27,24% Ag, потеря веса 15,45%; Ag₅A — натриевый цеолит, 32,36% Ag, потеря веса 15,40%

го и первого, низкотемпературного, экзотермического эффектов. Однако изменение в содержании серебра заметным образом сказывается на положении двух остальных экзотермических эффектов. Они смещаются в сторону низких температур с увеличением содержания серебра; например, второй экзотермический эффект смещается от 780°C для формы Ag_1A до температуры 680°C для формы Ag_6A (см. фиг. 1, табл. 1).

Фиг. 2. Кривые потери веса искусственных цеолитов

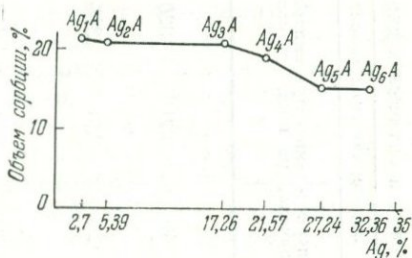
1 — NaA , 23,12%; 2 — Ag_1A , 21,36%;
3 — Ag_3A , 19,15%; 4 — Ag_6A , 15,40%



Кривые потери веса показывают, что первый эндотермический эффект на термограммах связан с выделением воды из цеолитов формы А происходит в один этап, причем основная масса воды выделяется в интервале эндотермического эффекта.

Для наглядности на фиг. 2 сведены кривые потери веса различных форм цеолитов, по которым видно, что с увеличением содержания серебра в цеолите количество воды уменьшается. На

Фиг. 3. Кривая зависимости объема сорбции от содержания серебра



фиг. 3 приведен график зависимости объема сорбции от содержания серебра. Из графика видно, что если при содержании в цеолите 2,70% Ag величина сорбции последнего равна 21,36%, то при содержании 32,36% Ag величина сорбции падает до 15,40%. График на фиг. 3 иллюстрирует своеобразный характер зависимости объема сорбции цеолита от содержания Ag . Если в интервале от нуля примерно до 17% Ag объем сорбции по сути дела не зависит от содержания серебра, то в интервале от 17 до

Таблица 1

Сводная таблица термовесовых и оптических данных искусственных цеолитов форм NaA, Ag₁A — Ag₆A

Форма цеолита	Содержание Ag, вес. %	Эндотермический эффект			Экзотермический эффект			Потери в весе при нагреве, %	Температурный предел стабильности цеолита, °C	Оптические данные, n'
		температура начала, °C	температура пика, °C	температура конца, °C	температура начала, °C	температура пика, °C	температура конца, °C			
NaA	—	40	230	320	830 890	860 915	885 950	23,12	830	1,463±0,002
Ag ₁ A	2,70	20	230	305	340 780 905	360 845 945	380 880 970	21,36	780	1,464±0,002
Ag ₂ A	5,39	20	230	310	340 770 890	360 845 930	380 880 970	20,70	770	1,468±0,002
Ag ₃ A	17,26	20	240	325	340 760 870	360 810 925	380 860 960	20,68	760	1,483±0,002
Ag ₄ A	21,57	20	230	320	340 750 850	360 800 910	380 840 950	19,17	750	1,502±0,002
Ag ₅ A	27,24	20	230	325	340 730 845	360 770 910	380 820 950	15,45	730	1,518±0,002
Ag ₆ A	32,36	20	230	325	330 680 840	350 730 915	370 780 960	15,40	680	1,530±0,002

27% происходит резкое падение объема сорбции. Причина такой сложной зависимости пока остается невыясненной.

Чтобы выяснить, какие изменения структуры происходят в исследованных цеолитах при нагревании, дополнительно были проведены рентгенографические и электронномикроскопические исследования образцов цеолита формы Ag_4A , нагретых до заданных температур. Подготовка образца проводилась следующим образом: образец нагревался до заданной температуры с той же скоростью нагрева, с какой записывалась термограмма, затем охлаждался до комнатной температуры и подвергался соответствующим исследованиям. Таким образом, были приготовлены образцы цеолитов форм Ag_4A , прогретые до температур 330, 400, 750, 840 и $1100^\circ C$. Результаты рентгенографических и электронографических¹ исследований этих образцов приведены в табл. 2 и на фиг. 4. Как видно из этих данных, структура цеолита остается неизменной примерно до второго экзотермического эффекта.

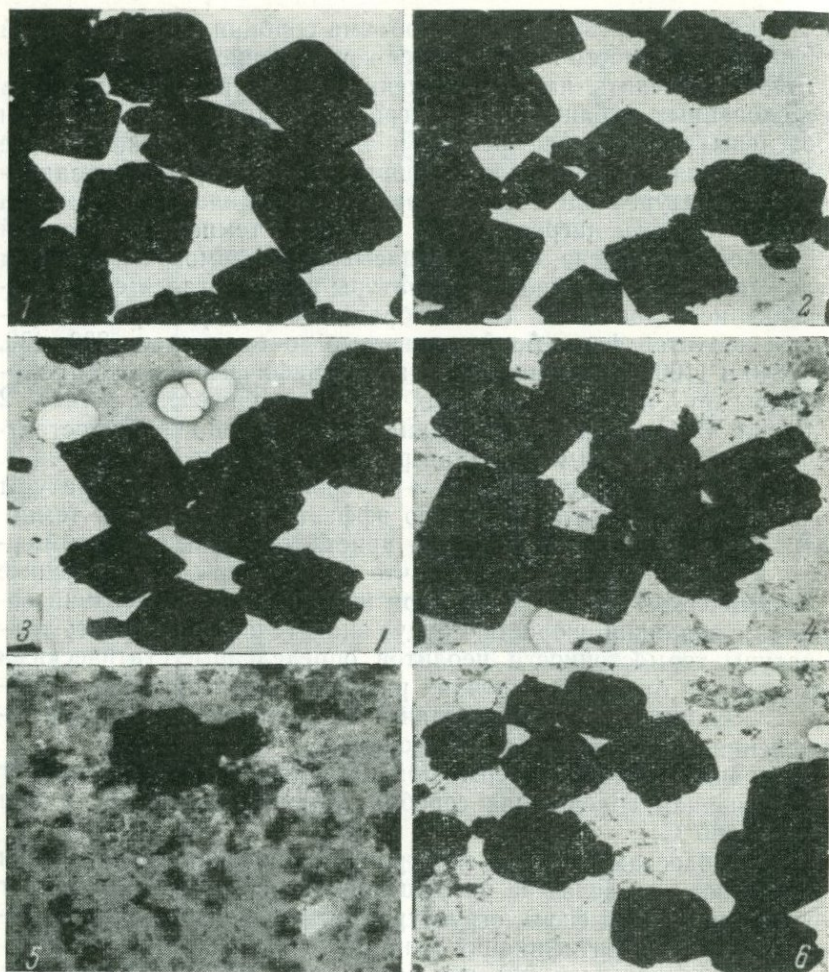
В табл. 1 приведена графа, в которой указаны температуры начала второго экзотермического эффекта, принятые за температурные пределы стабильности кристаллической решетки цеолита. Конечно, следует помнить, что температуры, определенные в динамическом эксперименте, при непрерывном нагревании вещества с заданной скоростью будут значительно превышать температуры термостойкости цеолитов, определенные статическими методами (в отдельных случаях разница может составлять $100—150^\circ C$). Однако полученные данные вполне применимы для определения относительной термостойкости.

Как видно из табл. 1, термостойкость цеолитов заметно падает с увеличением содержания серебра (для $Ag_1A—780^\circ C$, а для $Ag_6A—680^\circ C$).

Как дебаграммы, так и электронномикроскопические снимки показывают, что вслед за разрушением структуры цеолита идет образование новой фазы, структура которой близка к нефелиновой (табл. 2); идентификация дана по В. И. Михееву (1957).

Чтобы убедиться в том, что разрушение структуры серебром замещенных цеолитов формы A происходит в интервале второго экзотермического эффекта, дополнительно были сняты дебаграммы образцов, нагретых через каждые 10° в интервале второго экзотермического эффекта. Исследование показало, что уже при температуре пика на дебаграмме вообще не заметно ни одной линии, вещество рентгеноаморфно и обусловлено полным разрушением кристаллической решетки цеолита. Появление новой фазы отмечается в интервале третьего экзотермического эффекта. Интересно отметить, что разрушение решетки сопровождается и изменением окраски цеолита. До начала второго

¹ Электронографические исследования по нашей просьбе были проведены научным сотрудником Д. Д. Котельниковым, за что авторы выражают ему глубокую благодарность.



Фиг. 4. Электронномикроскопические снимки искусственного цеолита форма Ag_4A , нагретого при различных температурах (микроскоп ЭМ-5, увел. 5000)
 1 — исходный; 2 — нагретый до $330^\circ C$; 3 — до $400^\circ C$; 4 — до $750^\circ C$; 5 — до $840^\circ C$; 6 — до $1100^\circ C$

экзотермического эффекта окраска цеолита белая, как и в исходном образце. С развитием разрушения структуры цеолит приобретает желтую окраску, так что при температуре пика второго экзотермического эффекта исследуемый образец имеет желтую, «канареечную» окраску, и только после третьего экзотермического эффекта, когда полностью оканчивается образование новой фазы, образец вновь приобретает белую окраску.

Таблица 2

Рентгенографические характеристики искусственного цеолита, прогретого до заданных температур

Форма Ag ₄ A												Нефелин 675 ^a (по В. И. Михееву, 1957)	
Исходный продукт		Нагретый до 330° С		Нагретый до 400° С		Нагретый до 750° С		Нагретый до 840° С		Нагретый до 1100° С		I	d _α /n
I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n		
10	12,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	5,03
—	—	—	—	2	9,46	4	8,79	—	—	—	—	5	4,32
2	7,09	3	7,25	2	7,14	3	7,16	—	—	7	4,19	8	4,20
—	—	1	6,27	2	6,23	3	6,23	—	—	6	3,84	9	3,86
4	5,49	4	5,58	4	5,58	5	5,56	—	—	3	3,62	—	—
—	—	1	5,05	1	5,02	1	5,02	—	—	8	3,29	8	3,28
—	—	2	4,55	2	4,55	2	4,53	—	—	10	3,01	10	3,02
6	4,08	4	4,14	5	4,14	4,5	4,12	—	—	—	—	6	2,89
4	3,70	3,5	3,73	3	3,71	4,5	3,74	—	—	7—8	2,56	5	2,58
1	3,38	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,51	2	2,51
8	3,27	6	3,30	6	3,29	6	3,33	—	—	1	2,448	2	2,40
10	2,97	8	2,99	8	2,98	7	2,99	—	—	1	2,353	7	2,35
4	2,89	2	2,90	2	2,89	2	2,92	—	—	6	2,313	5	2,31
3	2,74	1	2,76	2	2,74	2	2,77	—	—	1	2,183	—	—
1	2,67	—	—	—	—	—	—	—	—	2	2,148	1	2,156
5	2,62	5	2,62	5	2,61	7	2,63	—	—	4	2,093	5	2,090
2	2,51	2	2,50	1	2,494	2	2,50	—	—	3	1,984	1	1,989
1	2,443	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,929	3	1,932
4	2,398	4	2,395	4	2,385	2,5	2,384	4	2,362	4	1,887	2	1,889
1	2,357	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,843
1	2,237	—	—	—	—	1,5	2,302	—	—	2	1,723	2	1,797
4	2,161	4	2,167	3,5	2,162	2	2,171	—	—	—	—	2	1,695
1	2,130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,637
3	2,039	3	2,040	2	2,070	2	2,046	4	2,054	—	—	4	1,617
5	1,905	4	1,913	3,5	1,910	3	1,943	—	—	—	—	4	1,603
1	1,956	2	1,849	2	1,835	—	—	—	—	8	1,564	6	1,563
6	1,729	4	1,731	4	1,729	4,5	1,736	—	—	4	1,528	1	1,525
3	1,680	3	1,678	3	1,677	3	1,689	—	—	2	1,473	2	1,471
2	1,617	3	1,619	3	1,616	1,5	1,641	—	—	—	—	1	1,455
1	1,592	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,444	3	1,430
4	1,564	3	1,569	3	1,563	2	1,572	—	—	2	1,405	1	1,404
5	1,512	3	1,504	3	1,488	—	—	4	1,464	1	1,389	4	1,386
6	1,421	4	1,422	3,5	1,482	3	1,427	—	—	2	1,374	—	—
2	1,396	—	—	—	—	3	1,392	—	—	1	1,304	—	—
6	1,353	4	1,353	3,5	1,353	4	1,358	—	—	2	1,277	—	—
2	1,320	—	—	—	—	2	1,325	—	—	2	1,221	—	—

Таблица 2 (окончание)

Форма Ag ₄ A										Нефелин 675 ^а (по В. И. Михееву, 1957)			
Исходный продукт		Нагретый до 330° С		Нагретый до 400° С		Нагретый до 750° С		Нагретый до 840° С		Нагретый до 1100° С		I	d _α /n
I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n	I	d _α /n		
3	1,293	2	1,292	3	1,291	3	1,294	—	—	1	1,213	—	—
4	1,245	3	1,240	3	1,240	—	—	4	1,233	1	1,187	—	—
?	1,216	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1,154	—	—
4	1,187	3	1,188	2,5	1,185	—	—	—	—	2	1,141	—	—
2	1,167	—	—	—	—	—	—	—	—	3	1,100	—	—
6	1,146	3,5	1,145	3	1,143	—	—	—	—	5*	1,085	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4*	1,072	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3*	1,061	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6*	1,048	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5*	1,038	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8*	1,017	—	—

* Размытая линия.

** Рентгенограммы сняты в рентгеновской лаборатории отдела минералогии Геологического института АН ГрузССР научным сотрудником Р. А. Ахвледяни. Условия съемки: установка УРС-55^а, Fe-антикатод; D камеры — 57,3 мм; D образца — 0,38 мм; 55 мин. Поправка по NaCl.

Таким образом, результаты термического и рентгенографического исследований показывают, что увеличение содержания серебра в цеолите снижает его термическую стойкость и уменьшает величину сорбции (см. табл. 1). Естественно ожидать, что уменьшение сорбции должно сопровождаться уменьшением межплоскостных расстояний. Для подтверждения этого были рассчитаны межплоскостные расстояния серебром замещенных цеолитов¹.

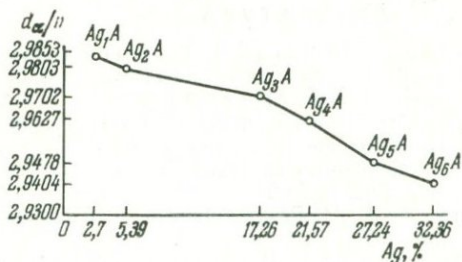
На фиг. 5 представлен график зависимости межплоскостного расстояния от процентного содержания серебра. Уменьшение межплоскостных расстояний, естественно, свидетельствует об увеличении плотности вещества, что в свою очередь должно обусловить увеличение значений показателей преломления. Последнее иллюстрируется графиком на фиг. 6.

Выводы

1. Если принять, что относительный объем сорбции выражается только наличием структурных пор, заполненных водой, то, рассматривая с этой точки зрения исследованные серебряные цеолиты, приходим к выводу, что чем больше серебра в цео-

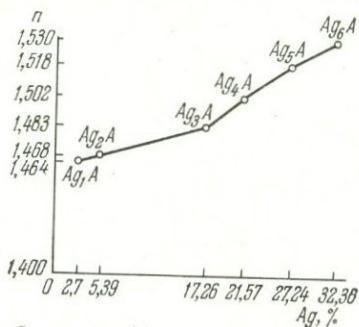
¹ Расчет был проведен сотрудником отдела минералогии Геологического института АН ГрузССР Р. Ахвледяни.

Фиг. 5. Кривая зависимости межплоскостных расстояний от количества серебра в серебряных цеолитах типа А. Снята одна и та же линия в камере РКЭ, точность $\pm 0,005 \text{ \AA}$



лите, тем меньше пор, меньше воды (от 21,36% для формы Ag₁A падает до 15,40% для формы Ag₆A), и, таким образом, соответственно должен уменьшаться относительный объем сорбции. На это обстоятельство указывает и относительное увеличение плотности решетки, выразившееся в уменьшении межплоскостных расстояний (от 2,9853 Å для Ag₁A до 2,9404 Å для Ag₆A). Этим же обстоятельством, естественно, обусловлено увеличение показателей преломления (от 1,464 для Ag₁A до 1,530 для Ag₆A).

Фиг. 6. Кривая зависимости показателей преломления от количества серебра в серебряных цеолитах типа А



2. Разрушение решетки совпадает с началом второй экзотермической реакции. Температура второй экзотермической реакции тем ниже, чем больше серебра в цеолите. Таким образом, относительная термостойкость цеолита (не абсолютная, так как в эксперименте исключен фактор времени) падает с увеличением количества серебра.

3. Согласно рентгенографическим данным в интервале третьего эндотермического эффекта происходит образование нового кристаллического вещества, близкого по структуре к нефелину.

ЛИТЕРАТУРА

- Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д. Газоадсорбционная хроматография на синтетических цеолитах.— В кн.: «Синтетические цеолиты». Изд-во АН СССР, 1962.
- Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Цицишвили Г. В. Исследование разделительных свойств натриевой и серебряной формы молекулярных сит типа X. Методы газовой хроматографии.— Нефтехимия, 1962, 2, № 2.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Синтез и сорбционные свойства некоторых цеолитов.— В кн.: «Синтетические цеолиты». Изд-во АН СССР, 1962.
- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я. Цветная индикация влаги при помощи катионообменных форм цеолитов типа А.— Заводская лабор., 1964, № 9.
- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Лаперашвили Л. Я., Геджадзе Ц. А. Получение серебряной формы молекулярных сит типа А и X.— Сообщ. АН Груз. ССР, 1962, 28, № 3.
- Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сабелашвили Ш. Д., Коридзе З. И. Селективные свойства наполнителя хроматографической колонки, содержащего ионы серебра.— Сообщ. АН Груз. ССР, 1964, 25, № 1.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
<i>В. П. Петров.</i> Вулканическое стекло и цеолитообразование	7
<i>В. В. Наседкин, В. И. Панеш.</i> Гидроксил и вода в некоторых разновидностях природных и искусственных силикатных стекол	26
<i>В. И. Панеш, В. Х. Наседкина, В. В. Наседкин.</i> Минералого-петрографическая характеристика и особенности дегидратации минералов группы цеолитов	56
<i>В. Х. Наседкина, В. В. Наседкин.</i> Термооптическое исследование десмина	93
<i>Н. В. Агурева.</i> Особенности строения и цеолитовой минерализации шаровых лав среднего течения р. Н. Тунгуски	105
<i>В. В. Еремеев.</i> Цеолиты бассейна р. Тэтэрэ (бассейн р. Подкаменной Тунгуски)	119
<i>Л. А. Соколова.</i> Шабазит (факолит) из Баженовского месторождения хризотил-асбеста	151
<i>В. В. Наседкин, В. Х. Наседкина.</i> Сравнительная характеристика образцов природного и синтетического морденитов	158
<i>Г. В. Гвахария, Т. В. Батиашвили.</i> Термические и рентгенографические исследования серебряных форм цеолитов типа А	171

Водные вулканические стекла и поствулканические минералы

*Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор *С. В. Овчинникова*

Художник *А. Б. Шкловская*

Технические редакторы *Л. И. Курянова, И. Н. Дорохина*

Сдано в набор 23/III 1967 г. Подписано к печати 22/VI 1967 г.
Формат 60×90^{1/16}. Усл. печ. л. 11.5. Уч.-изд. л. 10.9. Тираж 1200 экз.
Т-08647. Тип. зак. 2436. Бумага № 1

Цена 76 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

В МАГАЗИНАХ
«АКАДЕМКНИГА»
ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ
СЛЕДУЮЩИЕ КНИГИ
ИЗДАТЕЛЬСТВА
«НАУКА»

ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ ХИБИНСКИХ ТУНДР.

1961. 114 стр., 1 вкл. 64 к.

ВОПРОСЫ ПЕТРОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ И ВЕРХОЯНО-ЧУКОТСКОЙ СКЛАДЧАТОЙ ОБЛАСТИ.

(Труды Якут. фил. Серня геол. Сб. II). 1962. 140 стр. 78 к.

Дорфман М. Д.

МИНЕРАЛОГИЯ ПЕГМАТИТОВ И ЗОН ВЫВЕТРИВАНИЯ В ИЙОЛИТ-УРТИТАХ ГОРЫ ЮКСПОР ХИБИНСКОГО МАССИВА.

1962. 168 стр. 1 р. 20 к.

Дудкин О. Б. и др.

МИНЕРАЛОГИЯ АПАТИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ХИБИНСКИХ ГУНДР.

1964. 236 стр. 1 р. 47 к.

Ермилова Л. П.

МИНЕРАЛЫ МОЛИБДЕНОВОЛЬФРАМОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАОБА В ЦЕНТРАЛЬНОМ КАЗАХСТАНЕ.

1964. 175 стр. 77 к.

Еськова Е. М. и др.

МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВИШНЕВЫХ ГОР.

1964. 319 стр. 2 р.

ЗАПИСКИ ВОСТОЧНО-СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ ВСЕСОЮЗНОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА.

Вып. I. 1959. 131 стр. 73 к.

Звягин Б. Б.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ И СТРУКТУРНАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ.

1964. 282 стр. 1 р. 60 к.

Индиченко Л. Н.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ.

1960. 189 стр., 64 л. табл. в папке. 40 к.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ПЕТРОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ

Для получения книг почтой заказы просим направлять по адресу: Москва, В-453, Мичуринский пр., 12, магазин «Книга-почтой» Центральной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига».

Адреса магазинов «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 8 (магазин № 1); Москва, ул. Вавилова, 55/5 (магазин № 2); Ленинград, Д-120, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Новосибирск, Красный проспект, 51; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Уфимский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 139; Ташкент, ул. Карла Маркса, 29; Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; Баку, ул. Джапаридзе, 13; Уфа, 55, проспект Октября, 129; Уфа, Коммунистическая ул., 49; Фрунзе, бульвар Дзержинского, 41; Душанбе, проспект Ленина, 95.

Труды ИГЕМ. Вып. 42. 1960. 100 стр. 57 к.

И. И. Гинзбург, Я. И. Ольшанский, В. В. Беляцкий
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОКИСЛЕНИЮ СУЛЬФИДОВ.

Труды ИГЕМ. Вып. 59. 1961. 132 стр. 70 к.

87

76 коп.

21

15832