

МЕТАБАЗАЛЬТЫ (СПИЛИТЫ) ЦЕОЛИТОВОЙ ФАЦИИ КАРАДАГСКОГО МАССИВА (КРЫМ). ОБРАЗОВАНИЕ НАТРОЛИТА ЗА СЧЁТ МЕЗОЛИТА МЕХАНИЗМОМ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Э.М. Спиридонов

1. *Московский гос. университет, Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com*

Цеолиты – своеобразная группа богатых водой алюмосиликатов. Их структуры характеризуются наличием многочисленных полостей, в которых размещены молекулы воды и катионы Na, K, Ca... (Deer et al., 1986). Многие области применения цеолитов основаны на их способности к катионному обмену (Natural..., 2001). Очевидно, что и часть природных цеолитов - продукты процессов катионного обмена.

Карадагский вулканический массив славится обилием и разнообразием цеолитов (Ферсман, 1911, 1952; Двойченко, 1914; Чирвинский, 1919; Мурзаев, 1929; Левинсон-Лессинг, 1933; Попов, 1938; Шкабара, 1940, 1951; Логвиненко, 1964; Супрычѐв, 1968, 1971; Супрычѐв, Прохоров, 1968; Шитовкин и др., 1975; Tschernich, 1992; Спиридонов и др., 2014; Тищенко, 2015). Детальные исследования цеолитов Карадага выполнил В.И. Степанов, часть его разработок приведена в работе (Матросова и др., 1997). Цеолитовая минерализация на Карадаге развита преимущественно в метавулканитах цеолитовой фации по (Олби, Зен, 1969; Thompson, 1971; Мияширо, 1976; Спиридонов, 1989; Low Grade..., 1999), в значительно меньшей степени – в прилегающих к вулканическому массиву метаморфизованных алевролитах и песчаниках грауваккового состава. Разрыв между временем формирования свежих вулканитов и мандельштейнов с цеолитами составляет не менее 5-6 млн. лет (Спиридонов и др., 2014). Итак, мандельштейны – образования эпигенетичные, продукты регионального низкоградного метаморфизма погружения – нагружения. Цеолиты возникают при низкой $f\text{CO}_2$ (Олби, Зен, 1969; Thompson, 1971; Low Grade..., 1999; Natural..., 2001).

Наиболее интересная цеолитовая минерализация в метавулканитах Карадагского вулканического массива возникла на этапе его воздымания. Ранние цеолиты – кальциевые. В полостях метавулканитов на псевдоморфозы пренита по ломонтиту выросли кристаллы новообразованного ломонтита. Ломонтит широко распространѐн и в псевдоморфозах по плагиоклазу, совместно с альбитом и кальцитом. Более поздние образования – стильбит-Са, затем широко и повсеместно распространѐнный на Карадаге гейландит-Са. Более молодые образования - сколецит, затем мезолит, далее – натролит (рис. 1) - обильны в metabазальтах – спилитах на западе Карадага.



Рис. 1. Карадаг. Запад. Образец из миндалины в спилитах. Центры сферолитов слагает сколецит (белѐсый). На него эпитаксически вырос мезолит (сероватый). На мезолит вырос полупрозрачный натролит. Коллекция и фотография А.Я. Докучаева.

Реальный состав карадагского мезолита - $\text{Na}_{1.97}\text{Ca}_{2.00}[\text{Al}_{5.97}\text{Si}_{9.03}\text{O}_{30}] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$, натролита - $\text{Na}_{5.76}\text{Ca}_{0.03}[\text{Al}_{5.94}\text{Si}_{9.09}\text{O}_{30}] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$.

Установленный тренд смены Ca цеолитов (ломонтит, стильбит, гейландит, сколецит) – Na-Ca (мезолит) и далее – Na (натролит), вероятно, был обусловлен ростом активности CO_2 в метаморфизирующих флюидах. При этом всё большая часть кальция связывалась в кальцит и во флюиде возрастала активность натрия.

Сколецит $\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, мезолит $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ и натролит $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ – цеолиты с близкими структурами, легко образующие эпитаксические сростания и обрастающие друг друга (рис. 2).

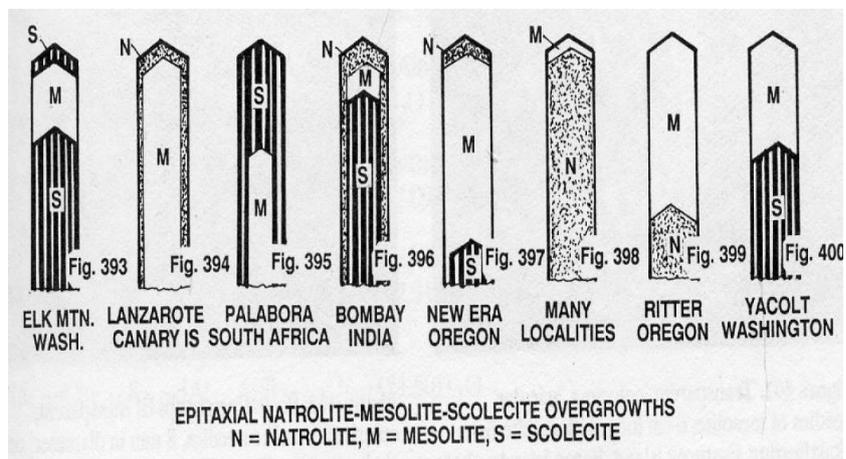


Рис. 2. Различные типы эпитаксиальных сростаний сколецита, мезолита и натролита (Tschernich, 1992). Сростания цеолитов Карадага аналогичны Бомбейским.

Макроскопические наблюдения сростаний карадагских мезолита и натролита производят отчётливое впечатление эпитаксиального нарастания натролита на мезолит (рис. 3).



Рис. 3. Карадаг. Запад. Кузьмичёв Камень. Образец из полости выщелачивания в спилитах 58x49 мм. На контакте со спилитами - сферолиты молочно-белого мезолита. На иглы мезолита выросли прозрачные иглы натролита. Всё это цементирует коричневатый кальцит с включениями анальцима. Коллекция и фотография Э.М. Спиридонова.

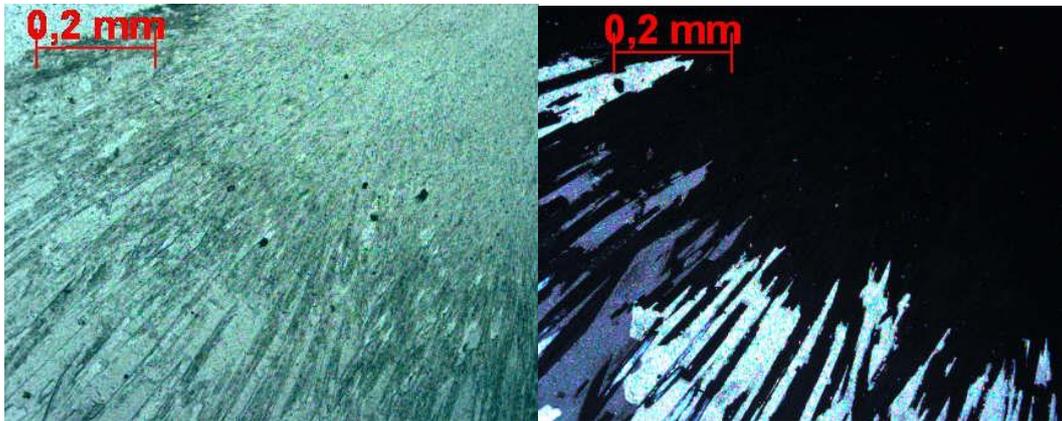


Рис. 4. Карадаг. Запад. Кузьмичёв Камень. Гнездо в спилитах. Центр сферолита мезолита. Внешняя часть – открытый сферолит. Цемент – кальцит. Мезолит с весьма слабым двупреломлением. В проходящем свете, слева при 1 николе, справа – николи х.

После наблюдений макроскопических и микроскопических создаётся полное впечатление, что натролит вырос на мезолит эпитаксически, как это описано во многих работах (Deer et al., 1986; Tschernich, 1992; Natural..., 2001). Однако детальные наблюдения показали, что это не так. Натролит своеобразно замещает кристаллы мезолита, в одних кристаллах снаружи, а часто изнутри, вероятно, по механизму катионного обмена (рис. 5-7).

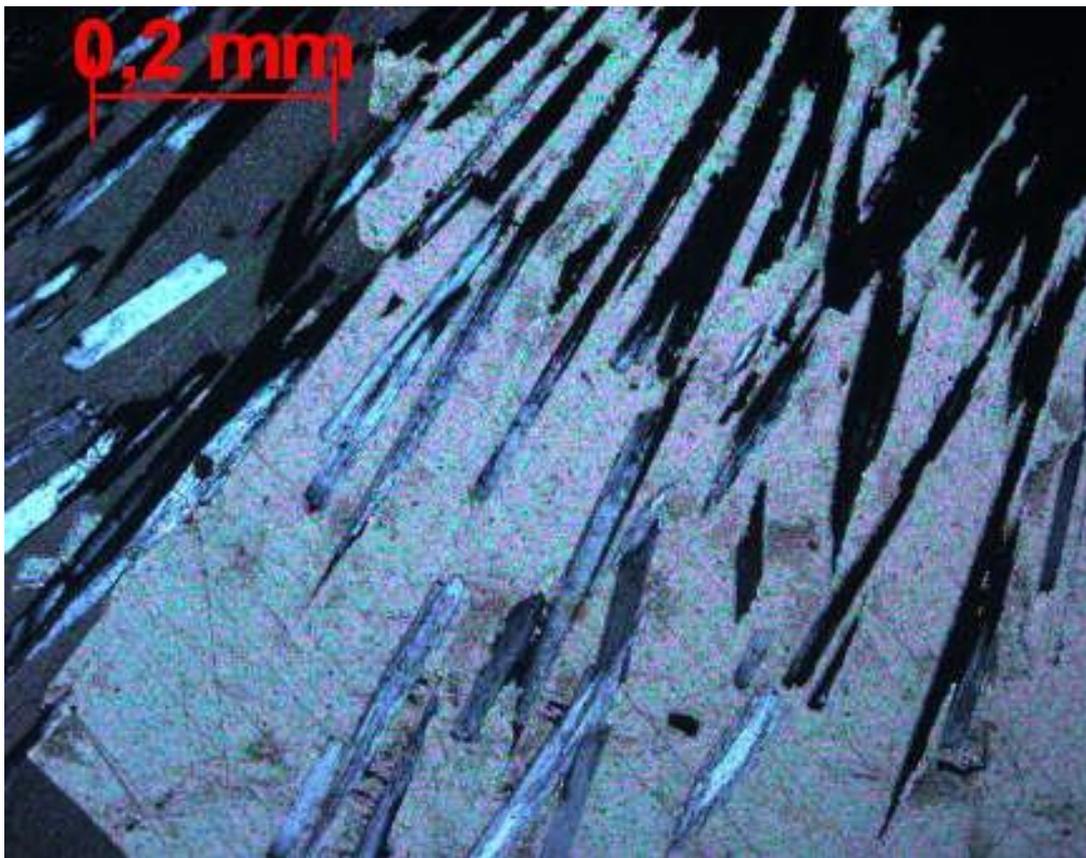


Рис. 5. Карадаг. Запад. Кузьмичёв Камень. Гнездо в спилитах. Внешняя часть сферолита мезолита – открытый сферолит. На мезолит (с весьма слабым двупреломлением) вырос натролит (с отчётливым двупреломлением – до ярко-белого). Во многих кристаллах натролита – реликты мезолита, т.е. заметная часть натролита возникла при замещении мезолита. Цемент – кальцит. В проходящем свете, николи х.

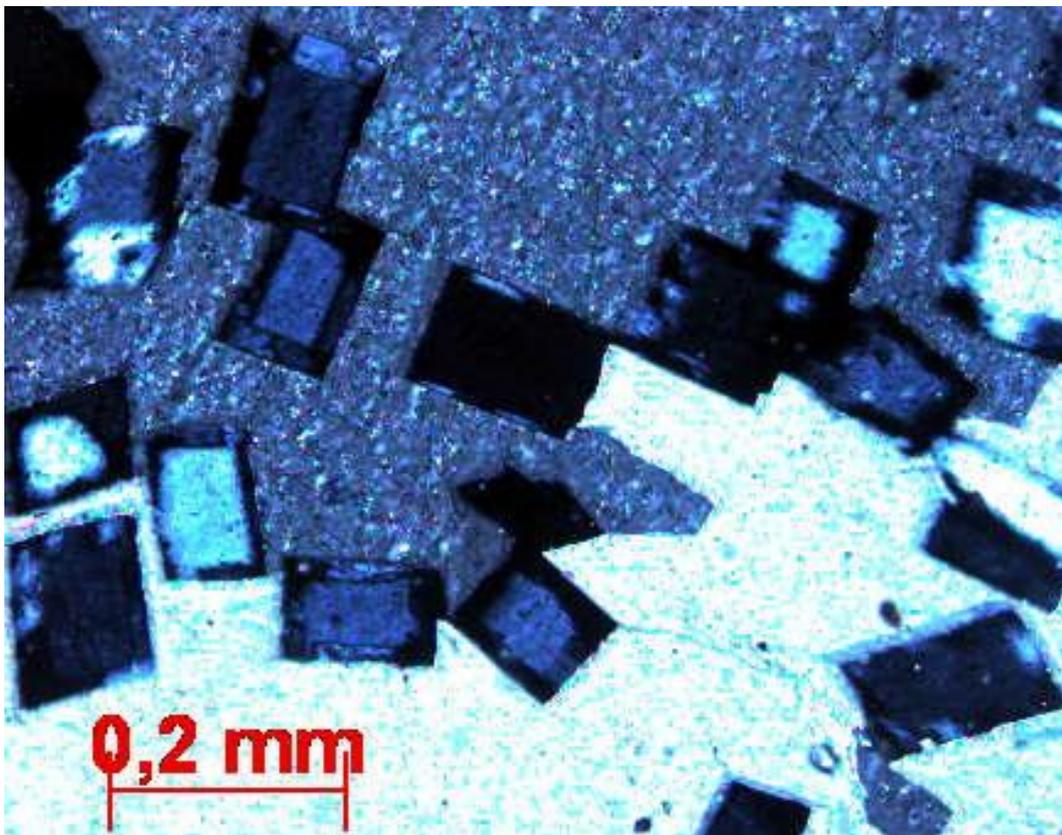
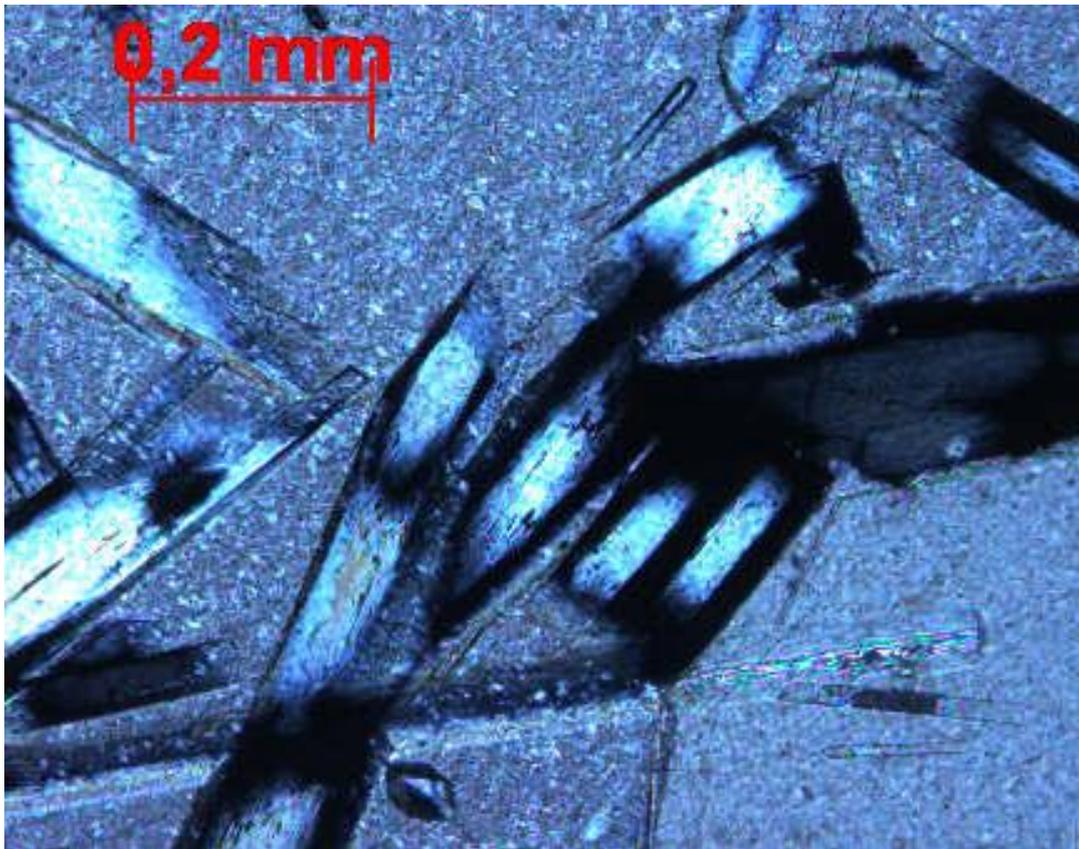


Рис. 6. Карадаг. Запад. Кузьмичёв Камень. Гнездо в спилитах. Кристаллы мезолита (с весьма слабым двупреломлением) в различной степени замещены натролитом (с отчётливым двупреломлением – до ярко-белого). Весьма нередко замещение мезолита начиналось изнутри их кристаллов. Цемент – кальцит. В проходящем свете, николи х.

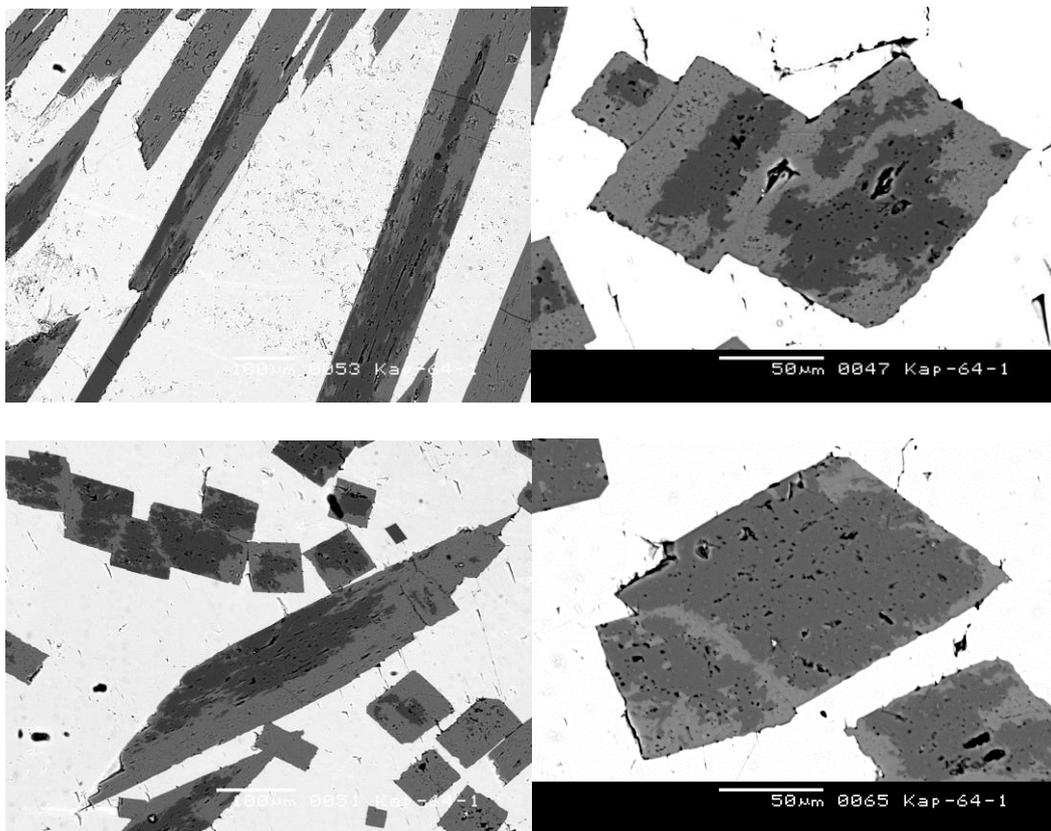


Рис. 7. Карадаг. Запад. Кузьмичёв Камень. Гнездо в спилитах. Кристаллы мезолита (светло-серые) в различной степени замещены натролитом (тёмно-серый). Замещение мезолита начиналось не только с их краёв, но нередко изнутри кристаллов мезолита. Матрица – кальцит (светлый). В отражённых электронах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490).

Литература

Двойченко П.А. Минералы Крыма // Записки Крымского общества естествоиспытателей и любителей природы. Симферополь. 1914. Т. 4. 208 с.

Левинсон-Лессинг Ф.Ю., Дьяконова-Савельева Е.Н. Вулканическая группа Карадага в Крыму. Л.: изд. АН СССР. 1933. 150 с.

Логвиненко Н.В. Мезолит из Карадага в Крыму. В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев: Наукова Думка. 1964. С. 185-191.

Матророва Т.И., Степанов В.И., Осолодкина Г.А. Апофиллит в собрании крупнейшего музея (типы минерализации, зависимость формы кристаллов и их оптических свойств от содержания фтора) / Среди минералов. М.: изд. Минералог. музея РАН им. А.Е. Ферсмана. 1997. С. 65-75.

Миясиро А. Метаморфизм и метаморфические пояса. М.: Мир. 1976. 536 с.

Мурзаев П.М. О датолите и десмине с горы Карадаг // Тр. КрымНИИ. 1929. Т. 2. Вып. 2. С. 50-55.

Олби А.Л., Зен Е-Ан Зависимость минеральных ассоциаций цеолитовой фации от химических потенциалов CO_2 и H_2O // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука. 1969. С. 249-260.

Попов С.П. Минералогия Крыма. М.: изд. АН СССР. 1938. 352 с.

Спиридонов Э.М. Метаморфические и метасоматические образования Горного Крыма. В кн.: Геологическое строение Качинского поднятия. М.: изд. МГУ. 1989. Т. II. С. 136-152.

Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Янакиева Д., Фролова Ю.В., Семиколенных Е.С. Агаты в метавулканитах (геологические обстановки, параметры и время превращения вулканитов в мандельштейны с агатами) // Спецвыпуск Вестника РФФИ. МОЛНЕТ. 2014. 66 с.

Супрiчов В.А. Морденит з ефузивних порiд Карадагу (Крим) // Доповiдi АН УССР. Сер. Б. 1968. № 2. С. 125-128 (на укр.).

Супрiчов В.А. Хабазит з гiдротермалiтiв Карадагу // Доповiдi АН УССР. Сер. Б. 1971. № 6. С. 518-521 (на укр.).

Супрычѳв В.А., Прохоров И.Г. Эрионит из кератофировых вулканитов Карадагского заповедника в Крыму // Минер. сб. Львов. Ун-та. 1968. № 40. Вып. 1. С. 85-88.

Тищенко А.И. Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес Информ. 2015. 304 с.

Ферсман А.Е. Материалы к познанию цеолитов России // Тр. Геол. музея им. Петра Великого Императорской АН. СПб.: 1911. Т. VII. Вып. 5. С. 181-204.

Ферсман А.Е. Цеолиты России и их минералогия / Избранные труды. М.: изд. АН СССР. 1952. Т. I. С. 565-702.

Чирвинский П.Н. Цеолиты Карадага // Изв. Донского политехнического ин-та. Новочеркасск. 1919. Т. VII. С. 168-208.

Шитовкин Н.Г., Михайлов А.С., Супрычев В.А. Юрские морденитовые породы вулканической группы Карадага (Крым) // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 189-192.

Шкабара М.Н. О цеолитах Крыма // Докл. АН СССР. 1940. Т. 26. № 7. С. 667-669.

Шкабара М.Н. Минералогия крымских и некоторых кавказских месторождений цеолитов. Дисс. докт. геол.-мин. наук. Харьков: Харьков. гос. ун-т. 1951. 474 с.

Deer W.A., Howie R.A., Wise W.S. and Zussman J. Rock-forming minerals (2nd ed.). Vol. IVB. Framework silicates: silica minerals, feldspathoids and zeolites. London: Longman, Green and Co. 1986. 629 p.

Low Grade Metamorphism. Frey M. and Robinson D. (eds.). Oxford: Blackwells Science. 1999. 313 p.

Natural zeolites: occurrence, properties, applications // Review in Mineralogy & Geochemistry. Vol. 45. Mineral. Soc. Amer. 2001. 654 p.

Thompson A.B. P_{CO2} in low-grade metamorphism; zeolite, carbonate, clay minerals, prehnite relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O // Contrib. Mineral. Petrol. 1971. Vol. 33. P. 145-161.

Tschernich R.W. Zeolites of the World. Phoenix/AZ. 1992. 563 p.