

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИМЕНИ В. И. ВЕРНАДСКОГО

USSR ACADEMY OF SCIENCES

V. I. VERNADSKY INSTITUTE
OF GEOCHEMISTRY AND ANALYTICAL
CHEMISTRY AWARDED
WITH THE ORDER OF LENIN



E. E. Senderov, N. I. Khitarov

ZEOLITES,
THEIR SYNTHESIS
AND CONDITIONS
OF FORMATION
IN NATURE

«NAUKA» PUBLISHING HOUSE

Moscow 1970

Э.Э. Сендеров, Н.И. Хитаров



ЦЕОЛИТЫ,
ИХ СИНТЕЗ
И УСЛОВИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ
В ПРИРОДЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1970

Цеолиты, их синтез и условия образования в природе.

Э. Э. Сидеров, Н. И. Хитаров.

Изд-во «Наука», 1970.

Природные и искусственные цеолиты рассматриваются в книге на основе современной кристаллохимической классификации этих минералов. Приводятся сведения об их строении, составе, оптические и рентгенографические характеристики. Описываются методы синтеза цеолитов. Обсуждается влияние условий синтеза на сдвиг равновесий, скорость реакций и вероятность возникновения метастабильных состояний в цеолитобразующих системах. Разбираются методические приемы целенаправленного получения цеолитов. На основе экспериментальных данных анализируются физико-химические условия образования цеолитов в природе: $P - T$ параметры области устойчивости отдельных цеолитов, роль метастабильного роста, характерные для определенных стадий постмагматических, диагенетических, метаморфических процессов. Рассматриваются генетические типы месторождений цеолитов и условия развития цеолитовой фации.

Книга представляет интерес для широкого круга геологов, минералогов, петрографов, геохимиков, а также химиков и технологов, работающих в области получения и применения цеолитовых адсорбентов — молекулярных сит.

Natural and artificial zeolites are considered in the book on the basis of modern crystallo-chemical classification of these minerals. Data on their structure, composition, their optical and X-ray characteristics are given. Methods of zeolite synthesis are described. Effects of synthesis condition variations on displacement of equilibrium, rate of reaction, and probability of metastable state arising in zeolite-forming systems are discussed. Ways for aimed zeolite obtaining are looked into. On the base of experimental data physico-chemical conditions of zeolite formation in nature which may be typical for certain stages of postmagmatic, diagenetic, and metamorphic processes are analysed. These conditions include $P - T$ parameters of some zeolites stability fields, composition of environment, metastable growth. Genetical types of different kind of zeolite occurrences and deposits and conditions of zeolite facies development are considered.

The book is of interest to wide circle of geologists, mineralogists, petrologists, geochemists, and also to chemists and technologists engaged in the study of zeolite adsorbents-molecular sieves synthesis and using.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цеолитовая группа минералов издавна привлекала внимание исследователей, но особенно интерес к ним усилился в последнее время.

Специфичность физико-химических свойств цеолитов, обусловленная особенностями структуры, выделяет их в особую группу из богатого разнообразием свойств царства минералов. Из-за ценнейших качеств — ситовых свойств и катионно-обменной способности — цеолиты привлекаются в настоящее время к широкому использованию в разнообразных областях народного хозяйства.

Возможность образования цеолитов в большом диапазоне гидротермальных условий является причиной относительно широкого распространения их в природе. Генетически они связаны с низко- и среднетемпературными проявлениями гидротермальной деятельности. Это минералы небольших глубин, способные развиваться в приповерхностных и поверхностных условиях.

В природе распространены полиминеральные образования цеолитов, часто в виде тонких сростаний, затрудняющих обогащение до требуемых промышленностью однородных, мономинеральных масс. Поэтому основное внимание исследователей в связи с практическим использованием цеолитов было направлено на получение синтетических продуктов, максимально однородных и мономинеральных по своей природе, способных обеспечить высокое качество цеолита, работа которого во многих случаях в качестве молекулярного сита должна удовлетворять прецизионным требованиям. Синтетическое направление открыло пути к синтезу цеолитов с заданными свойствами.

Особенности химического состава цеолитобразующих водных растворов и небольшие температуры кристаллизации благоприятствуют развитию метастабильных состояний вследствие малых скоростей реакций, что сильно осложняет исследования в этой области.

В основу настоящей книги положены оригинальные исследования, выполненные в Лаборатории магматогенных процессов ГЕОХИ АН СССР в связи с изучением генезиса цеолитов. Повышенный интерес в настоящее время к синтетическим цеолитам

со стороны промышленности несколько расширил исследования в сторону освещения ряда специфических сторон этой интересной и далеко не простой для разрешения проблемы.

Представленный в книге оригинальный материал вместе с основными данными других исследователей позволил теоретически рассмотреть физико-химические стороны процесса цеолитообразования, их фазовые взаимоотношения, выявить закономерности в условиях кристаллизации на основании богатого экспериментального материала, охарактеризовать и создать теоретические предпосылки к целевому синтезу отдельных цеолитов и на основе всего накопленного запаса сведений охарактеризовать возможные условия образования цеолитов в природе. Детальное рассмотрение параметров физико-химических условий образования цеолитов в свете экспериментальных данных в сопоставлении с аналогичными данными по геологическим наблюдениям помогли конкретизировать положение цеолитовой фации на *P-T* диаграмме фаций метаморфизма.

Для полноты сведений и цельности представления об этой интересной группе минералов — цеолитах — в книгу включены разделы, посвященные структурам цеолитов, минералогии и главным месторождениям, приведена классификация последних на генетической основе. Кроме того, в Приложении собраны рентгенометрические данные и по природным, и по искусственным цеолитам.

Авторы не исчерпали существующий материал по цеолитам, но были бы удовлетворены, если бы в ближайшее время настоящая книга смогла заполнить имеющийся в литературе пробел по разностороннему рассмотрению проблемы цеолитов. Авторы будут признательны своим читателям за замечания и предложения.

ГЛАВА I

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

«...Будем относить к цеолитам щелочные и щелочноземельные соли алюмокремневых кислот с цеолитной водой».

(А. Е. Ферсман. Материалы к исследованию цеолитов России, 1916. Избр. труды, 1952, т. I, стр. 642).

Определение цеолитов, данное А. Е. Ферсманом в 1916 г., по своей сути сохранило силу и в наши дни, хотя достижения рентгеноструктурного анализа видоизменили конкретные представления об атомном строении алюмосиликатов — солей алюмокремниевых кислот, которые развивал в начале нашего века В. И. Вернадский (см., например, Вернадский, Курбатов, 1937). Применение к к цеолитам, начиная с 30-х годов, рентгеновского анализа позволило расшифровать их кристаллическую структуру, основу которой образует каркас из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 . Вязь из этих тетраэдров, объединяющих все свои кислородные вершины, можно рассматривать как бесконечный трехмерный анион гипотетических полимеризованных алюмокремниевых кислот, о которых писали В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман. Алюмосиликатный остов структуры пронизан сообщающимися между собой полостями и каналами, что обеспечивает ее открытый характер и возможность диффузии находящихся в полостях катионов, компенсирующих отрицательный заряд каркаса, и молекул воды.

Такое строение объясняет характерные свойства цеолитов — способность к ионному обмену и дегидратации (под действием, например, нагревания) без разрушения структуры. В общем, несмотря на некоторые ограничения и исключения, процессы ионного обмена и дегидратации обратимы для цеолитных структур. Освобождающиеся при дегидратации полости могут быть в подходящих условиях заняты молекулами других веществ, размер которых контролируется размером «окон» или «бутылочных горлышек», ведущих внутрь этих полостей. На ионнообменных свойствах цеолитов и их способности адсорбировать в дегидратирован-

ном состоянии различные неорганические и органические молекулы основано применение их в качестве катионных и молекулярных сит, катализаторов.

Поскольку под цеолитами подразумеваются алюмосиликаты, здесь не рассматриваются некоторые минералы, обладающие тетраэдрическим, но не алюмосиликатным в строгом смысле слова каркасом, хотя и содержащим в полостях воду и катионы. Это относится, например, к визенту и кехоиту, упомянутым в разделе «Группа анальцима» (§ 1 этой главы). Но галлогерманаты, которые близки алюмосиликатам и, вероятно, могут образовывать с ними непрерывные ряды промежуточных составов, рассматриваются в главе III «Синтетические цеолиты» как члены этого семейства. В отношении катионов целесообразно несколько расширить рамки определения А. Е. Ферсмана и относить к цеолитам не только минералы, содержащие щелочные и щелочноземельные металлы, но и некоторые другие одно- и двухзарядные неорганические и органические ионы. Это позволяет, в частности, рассматривать как цеолиты ряд искусственных минералов, в которых отрицательный заряд каркаса компенсируется ионами аммония, его органическими производными и т. д. Обязательным является присутствие воды. Поэтому каркасные структуры, идентичные структуре цеолитов, но без H_2O , исключаются из этого семейства, как и фельдшпатоиды с дополнительными анионами и катионами в полостях.

§ 1. ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ СТРОЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ РАЗНЫХ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ГРУПП

Современные классификации цеолитов основаны на особенностях их кристаллохимического строения. Первой попыткой создать такую классификацию следует считать работу Тейлора (1937), который, рассматривая структуры каркасных алюмосиликатов, указал на три их типа, к которым могут быть отнесены цеолиты. Первый тип — жесткие каркасы; ими обладают такие цеолиты, как анальцим, шабазит. Второй — структуры, составленные из жестких единиц, связанных между собой не жестко. Сюда попадали натролит и родственные ему цеолиты. Для структур гейландита и десмина (третий тип) предполагалось, что они обладают каркасом конечной толщины в одном направлении. Впоследствии, однако, выяснилось, что такие каркасы не реализуются. Подобное подразделение отражало и морфологические особенности кристаллов цеолитов — изометричных, волокнистых, пластинчатых.

В последнее десятилетие исследования структур цеолитов значительно расширились, и в настоящее время строение каркаса большинства природных цеолитов известно. Это позволило Смитту (Smith, 1963) разработать более подробную кристаллохимическую

классификацию цеолитов. В дальнейшем классификации цеолитов рассматривали Фишер и Мейер (Fischer, Meier, 1965; Meier, 1967), С. Т. Амиров и Х. С. Мамедов (1968).

Основной принцип подразделения на группы в этих классификациях — выделение в структурах цеолитов общих элементов из SiO_4 - и AlO_4 -тетраэдров, сочетание которых дает алюмокремниевый остов решетки цеолита. В классификациях Смита и Мейера такими элементами выбраны кольца $(Si, Al)O_4$ -тетраэдров. С. Т. Амиров и Х. С. Мамедов, следуя идеям Н. В. Белова о радикалах второй главы кристаллохимии силикатов (Белов, 1961; Победимская, Белов, 1963), подразделили цеолиты на основе главным образом цепочек тетраэдров, которые встречаются в более простых, не каркасных структурах. Любая из этих трактовок в какой-то мере произвольна до тех пор, пока не станет наконец известным строение тех алюмокремниевых радикалов, конденсация которых в растворе приводит к формированию кристаллов цеолитов.

В классификации цеолитов, приведенной ниже, взяты за основу работы перечисленных авторов.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СТРОЕНИЯ ИХ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАРКАСА

На основе рассмотрения строения алюмокремниевого остова цеолитов намечается подразделение их на восемь групп: анальцима, натролита, филлипсита, ломонтита, морденита, гейландита, шабазита, фожазита.

Входящие в эти группы цеолиты объединены наличием общих структурных элементов, а некоторые цеолиты (анальцим и вайрацит, филлипсит и гармотом) имеют идентичные каркасы и отличаются лишь катионами в полостях и, вероятно, их расположением там.

ГРУППА АНАЛЬЦИМА

Каркас анальцима ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$) построен четверными кольцами (Taylor, 1930), тетраэдры в которых поочередно ориентированы вершинами в разные стороны. Все эти кольца соединяются друг с другом не непосредственно, а при помощи дополнительных тетраэдров и располагаются как бы вокруг четверных винтовых осей (рис. 1).

Помимо четверных в каркасе анальцима можно выделить шестерные кольца, располагающиеся нормально направлению [111]. Шестерные кольца формируют узкие каналы, в которых вдоль непересекающихся тройных осей куба (анальцим — кубический или во всяком случае псевдокубический минерал) находятся молекулы воды.

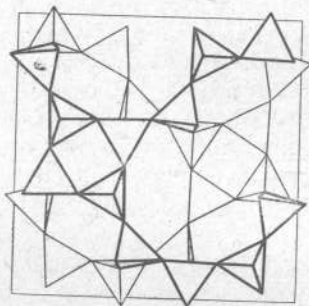


Рис. 1. Проекция одной четверти элементарной ячейки анальцима на базисную плоскость (показаны алюмокремнекислородные тетраэдры)

Таким же строением тетраэдрического каркаса, как у анальцима, обладает его кальциевый аналог — цеолит вайрацит, $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также не входящие в группу цеолитов безводные минералы: лейцит, KAlSi_2O_6 , и поллуцит, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, и неалюмосиликаты: визеит, $\text{NaCa}_5[\text{Al}_{10}\text{Si}_3\text{P}_5\text{O}_{30}(\text{OH})_{18}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (McConnel, 1952), и кехоит, $\text{Zn}_{5,5}\text{Ca}_{2,5}[(\text{Al}_{16}\text{P}_{16}(\text{H}_3)_{16})\text{O}_{96}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (McConnel, 1964).

Поллуцит, однако, может содержать частично вместо цезия натрий, входящий в структуру вместе с водой. Молекулы H_2O занимают в решетке поллуцита место атомов Cs. В этом случае поллуцит можно рассматривать как цеолит.

ГРУППА НАТРОЛИТА

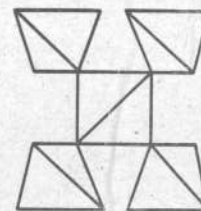
В основе структуры цеолитов этой группы лежат бесконечные цепочки — результат полимеризации частицы, которую С. Т. Амиров и Х. С. Мамедов (1968) называют зуньитовым радикалом (рис. 2). Цепочки вытянуты вдоль оси *c* и соединяются друг с другом общими атомами кислорода боковых тетраэдров.

Типичным представителем этой группы является натролит (Taylor et al., 1933; Meier, 1960), соединение цепочек в котором показано на рис. 3. Между цепочками, параллельно им, идут каналы, минимальный свободный диаметр которых 2,08 Å. Другая система каналов проходит перпендикулярно к этому направлению и имеет минимальный свободный диаметр 2,60 Å. Сечение

такого канала с находящейся в нем молекулой воды показано на рис. 3.

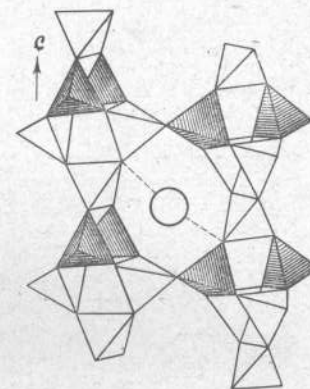
Цепочки, найденные в натролите, могут соединяться между собой различными способами, образуя в зависимости от того, какой элемент симметрии при этом участвует, каркасы сколецита, мезолита, томсонита, гоннардита, эдингтонита. В томсоните цепоч-

Рис. 2. Зуньитовый радикал



ки отличаются также распределением кремне- и алюмокислородных тетраэдров и, как следствие этого, в 2 раза большей величиной периода повторяемости вдоль оси цепочки (13,2 Å) по сравнению с остальными представителями группы (6,6 Å).

Рис. 3. Цепочки из алюмокислородных (заштрихованы) и кремнекислородных тетраэдров в натролите (показан кислород молекулы воды и направление его водородных связей с кислородами каркаса)



При обезвоживании или при ионном обмене цепочки могут быть повернуты вокруг своей оси на известный угол. Из-за этой способности остовы цеолитов группы натролита были отнесены Тейлором (1937) к типу «не жестких, но составленных из жестких единиц». Поэтому величины минимальных свободных диаметров каналов не являются ограничивающими критическими размерами. При повороте цепочек эти цеолиты могут поглотить молекулы несколько большей величины. Но все равно размеры этих молекул не превышают размеров небольших полярных молекул, подобных молекулам воды и аммиака.

ГРУППА ФИЛЛИПСИТА

Из алюмокремниевого остова полевых шпатов можно вырезать четырехчленные кольца тетраэдров, в которых пары соседних тетраэдров направлены вершинами в противоположные стороны. Подобные кольца по Смигу и Ринальди (Smith, Rinaldi, 1962; Smith, 1963) — характерный элемент цеолитов: изоструктурных гармотома и филлипсита, а также жисмондина (Sadanaga et al., 1964; Steinfink, 1962; Fischer, 1963; рис. 4, А, Б). Расположенные параллельно друг другу четверные кольца, сцепляясь боковыми кислородами, образуют, кроме того, восьмерные кольца, а в направлении, нормальном плоскости колец, — зигзагообразные цепочки (рис. 5). Следуя терминологии С. Т. Амирова и Х. С. Мамедова (1968), эти цепочки можно назвать двойными батиситовыми цепочками.

Из рис. 5 можно также заметить, что обращенные друг к другу вершинами тетраэдры четверных колец составляют диортогруппы, которые в плоскости, параллельной плоскости восьмерных колец, образуют извивающиеся S-образные цепочки. Высота диортогрупп определяет высоту каналов, имеющих приблизительно прямоугольное сечение и идущих вдоль этих «извивающихся» цепочек; ширина этих каналов определяется глубиной изгиба цепочек. Площадь поперечного сечения каналов примерно $10-12 \text{ \AA}^2$. Перпендикулярные к ним каналы, идущие вдоль восьмерных колец, имеют свободный диаметр около 4 \AA и несколько большее поперечное сечение.

Различия структур цеолитов рассматриваемой группы состоят в способе сочленения друг с другом це-

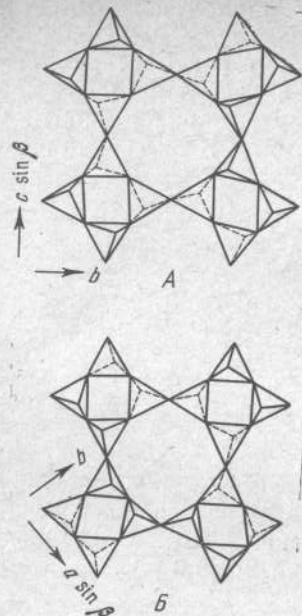


Рис. 4. Сочетание четверных колец из алюмокремнекислородных тетраэдров в каркасах гармотома (А) и жисмондина (Б)

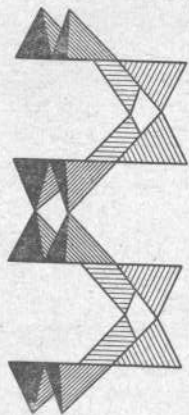


Рис. 5. Двойная (батиситовая) цепочка из четверных колец тетраэдров в каркасах цеолитов группы филлипсита и в полевых шпатах

почек, составленных из четырехчленных колец, и могут быть сведены, по мнению Смига и Ринальди, к различиям в последовательности чередования тетраэдров, смотрящих вверх и смотрящих вниз, вокруг восьмичленных колец. Если ограничиться периодом повторяемости в плоскости восьмерного кольца, не превышающем 15 \AA , то можно составить 17 вариантов различных способов сочленения. Среди этих вариантов и находятся структуры перечисленных минералов. Возможно, что среди остальных вариантов также имеются структуры, отвечающие природным цеолитам, в частности, вероятно, югаваралиту.

Искусственный кубический цеолит типа Na-P1 имеет несколько отличный от филлипсита алюмокремниевый каркас. Он также состоит из четверных колец, но все вершины тетраэдров в этих кольцах смотрят в одну сторону. Эти кольца, сцепляясь попарно, образуют кубы, которые уже не могут составить цепочки, а соединяются своими углами (Barrer et al., 1959b). Сходство рентгенограмм (см. Приложение) и химическое поведение (Taylor, Roy, 1964) указывают, что структура Na-P1, вероятно, аналогична структуре искусственного тетрагонального Na-P2 и природного гарронита.

ГРУППА ЛОМОНТИТА

В недавно расшифрованной С. Т. Амировым, В. В. Илюхиным и Н. В. Беловым (1967) структуре ломонтита могут быть выделены волластонитовые цепочки (рис. 6, А, Б). Каналы, образованные восьмерными кольцами, идут вдоль оси c . Вдоль двух других кристаллографических направлений в них открываются узкие ($d < 3 \text{ \AA}$) каналы с шестерными окнами.

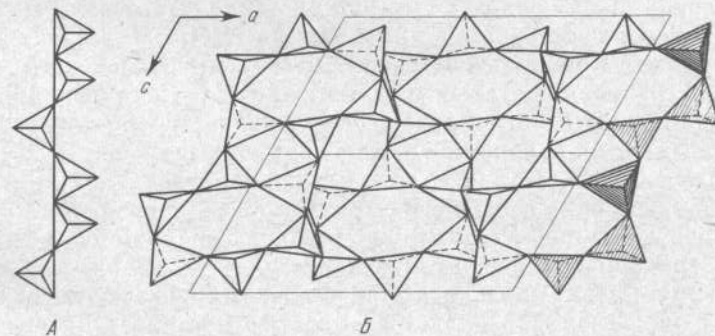


Рис. 6. Волластонитовая цепочка (А) и проекция каркаса ломонтита (Б)

ГРУППА МОРДЕНИТА

В кружевной вязи алюмокремниевого каркаса морденита и других представителей этой группы преобладают петли из пяти тетраэдров. Это видно на проекциях каркаса структур морденита, дакиардита, феррьерита, эпистильбита и бикитаита, построенных нормально направлению главных каналов (рис. 7) (по Meier, 1967). С другой стороны, каркасы цеолитов группы морденита могут быть рассмотрены как конденсаты волластонитовых цепочек (Амиров, Мамедов, 1965, 1968), обнаруживаемых также в ломонтите. На рис. 8 показано соединение в мордените двойных волластонитовых цепочек — ксонотлитовых лент (Победимская, Белов, 1963) — с образованием пятерных петель. Однако, по мнению Мейера (Meier, 1967), выделение ксонотлитовых лент противоречит распределению Si и Al в мордените.

Благодаря присутствию волластонитовых цепочек один из периодов элементарной ячейки цеолитов морденитовой группы равен или кратен (в псевдоромбической ячейке эпистильбита) приблизительно $7,5 \text{ \AA}$ — периоду волластонитовых цепочек.

Рассматриваемые цеолиты, начиная с группы морденита, могут обладать достаточно широкими каналами, обеспечивающими им хорошие молекулярноситовые свойства. В мордените две пересекающиеся системы проходят параллельно направлениям c (двенадцатерные окна) и b (восьмерные окна). Каналы имеют эллиптические сечения с осями соответственно $6,7$ и $7,0 \text{ \AA}$, $2,9$ и $5,7 \text{ \AA}$.

В отношении неолыших молекул морденит является двумерным молекулярным ситом и предоставляет для них больший адсорбционный объем (Дубинин и др., 1965). Однако для молекул, размеры которых превышают примерно 4 \AA , сорбционные свойства определяются только более широкими каналами, идущими вдоль c . Поэтому даже незначительное число нарушений структурной однородности кристалла может затормозить или ограничить диффузию молекул сорбата внутрь кристалла. Нарушением структурного совершенства кристаллов Мейер (Meier, 1961) объясняет тот факт, что природный морденит не сорбирует молекулы, критические размеры которых превышают 4 \AA . Сенд (Sand, 1967) разделил искусственные мордениты на узкопористые, аналогичные природным, и широкопористые, адсорбционные свойства которых находятся в соответствии со структурой, определенной Мейером. Поскольку вторая форма легко получается из первой при кислотной обработке, он считает, что блокировка каналов вряд ли связана со структурными сдвигами в каркасе.

Преимущества морденита как молекулярного сита связаны также с максимальной кислотостойкостью и термостойкостью его решетки.

В дакиардите, эпистильбите и феррьерите системы пересекающихся каналов контролируются десятерными и восьмерными

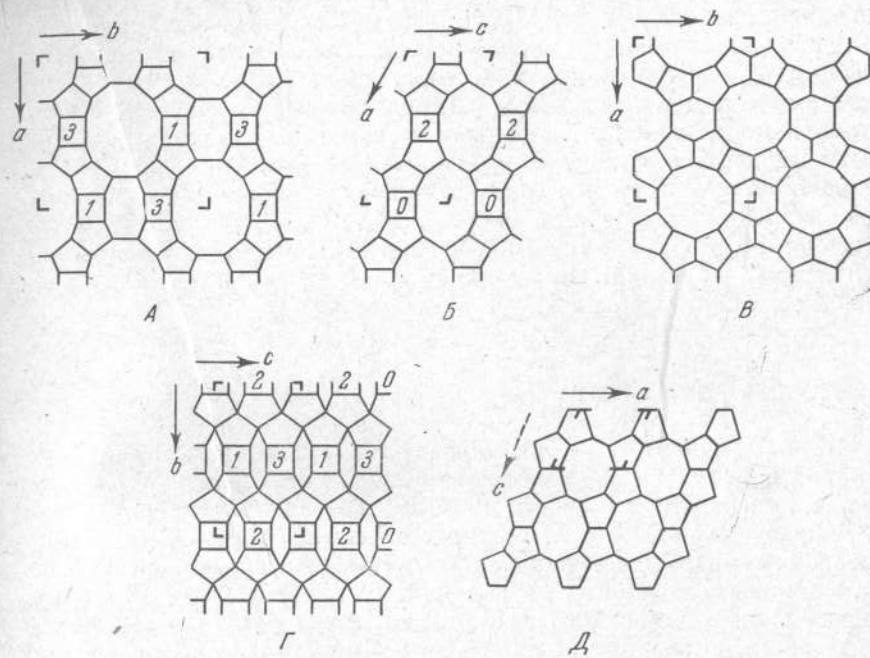


Рис. 7. Схемы строения каркаса цеолитов морденитовой группы в проекции вдоль оси главных каналов

Показаны лишь атомы Si и Al, располагающиеся в узлах изображенных фигур. Цифры указывают высоты колец тетраэдров в четвертях нормального к плоскости чертежа ребра ячейки.

А — морденит, Б — дакиардит, В — феррьерит, Г — эпистильбит, Д — бикитаит

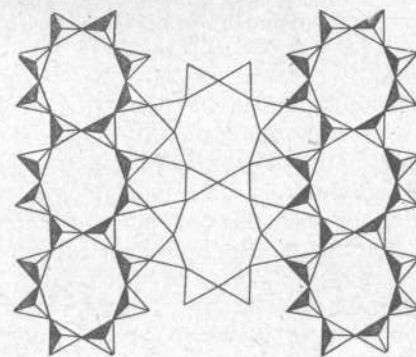


Рис. 8. Конденсация волластонитовых цепочек в ксонотлитовые ленты в структуре морденита

окнами диаметрами в среднем 4—5 Å и располагаются соответственно параллельно плоскостям (100), (010) и (100). Бикитаит, занимающий обособленное место рядом с перечисленными цеолитами, имеет лишь одну систему каналов, идущих вдоль [010].

Помимо ломонита и структур, родственных мордениту, волластонитовые цепочки с удвоенным и утроенным периодом могут быть найдены в эрионите и левине (Амиров, Мамедов, 1968). Однако по традиции мы рассматриваем их в группе цеолитов с параллельными шестерными кольцами — в группе шабазита. Кроме того, в пользу отнесения левина к указанной группе свидетельствуют срастания его микрокристаллических индивидов с шабазитом (Nowacki et al., 1958).

ГРУППА ГЕЙЛАНДИТА

Каркасы цеолитов — брюстерита, гейландита и десмина, как и каркасы цеолитов морденитовой группы, характеризуются наличием в них наряду с другими пятерными петлями. Характерные узоры, образуемые этими петлями в цеолитах гейландитовой и морденитовой групп (за исключением бикитаита), показаны на рис. 9, а, б. На типичность подобных узоров для рассматриваемых структур указал Мейер (Meier, 1967). На рис. 10, А—В показано сочетание этих узоров в проекции на плоскость (010) в структурах брюстерита (Perrotta, Smith, 1964), десмина (Galli, Gottardi, 1966) и гейландита (Merkle, Slaughter, 1967).

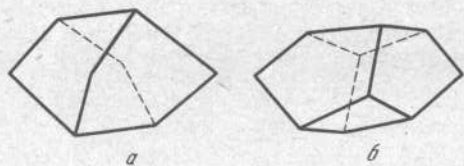


Рис. 9. Характерные узоры, образуемые сочетанием пятерных петель тетраэдров, в структурах цеолитов группы морденита за исключением бикитаита (а) и группы гейландита (б)

Изображенные на рис. 10 слои, параллельные (010), связаны общими кислородами, но, как подчеркивает Мейер, плотность связей в плоскости зеркального отражения, проходящей между слоями, наименьшая для цеолитных структур. Такая ситуация объясняет весьма совершенную спайность по (010) кристаллов этих цеолитов. Поскольку между слоями проходят параллельные а и с пересекающиеся каналы с десятирными и восьмерными (в десмине и гейландите) или только восьмерными (в брюстерите) окнами, при дегидратации происходит существенное сжатие кристаллов по направлению, нормальному (010). Размеры моле-

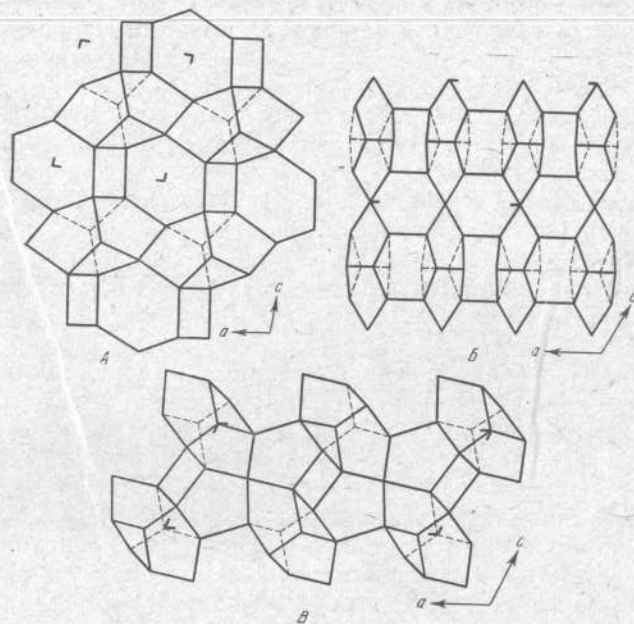


Рис. 10. Схемы строения каркаса брюстерита (А), десмина (Б) и гейландита (Б) в проекции на плоскость (010)

кул, которые могут проходить через эти каналы, невелики и не превышают примерно 4 Å.

Структура брюстерита интерпретируется также как результат конденсации образуемых четверными кольцами власовитовых цепочек, а гейландита — как результат конденсации волластонитовых цепочек (Амиров, Мамедов, 1968).

ГРУППА ШАБАЗИТА

В решетках гмеленита, шабазита, эрионита и левина шестерные кольца из кремнеалюмоокислородных тетраэдров — основные элементы структуры (рис. 11). Они ориентированы параллельно друг другу, следствием чего является гексагональная или псевдогексагональная симметрия этих цеолитов и примерно одинаковые горизонтальные параметры их гексагональных элементарных ячеек. Вертикальные же параметры пропорциональны числу параллельных шестерных колец в такой ячейке и относятся в соответствующих минеральных видах как 4 : 6 : 6 : 9.

В шабазите и гмелините все шестерные кольца сдвоены. Эти сдвоенные кольца — гексагональные призмы — в первом из них чередуются в направлении оси с в соответствии с ромбоэдрическим

законом, как в кубической (трехслойной) плотнейшей упаковке, а в гмелините — в соответствии с законом гексагональной (двуслойной) плотнейшей упаковки (Dent, Smith, 1958).

В результате сочленения сдвоенных колец друг с другом возникают большие полости. В шабазите такая полость имеет шесть восьмиугольных окон (образуемых восьмерными кольцами) и два гексагональных (из сдвоенных шестерных колец) на верхнем и нижнем основаниях полости. Восьмерные окна допускают проникновение сорбата внутрь полостей почти со всех направлений. Минимальная ширина этих окон в шабазите 3,7 Å. Свободный диаметр шестерных окон 2,7 Å; он меньше диаметра большинства молекул.

В гмелините в отличие от шабазита, помимо полостей, имеющих шестерные и восьмерные окна (рис. 11, б), имеются широкие непересекающиеся каналы, ограниченные двенадцатерными кольцами. Эти каналы идут параллельно гексагональной оси. Их свободный диаметр приблизительно 6,4 Å. Каждая полость гмелинита тремя восьмерными окнами (минимальная ширина 3,4 Å) связана с тремя такими каналами, а через них — с полостями, расположенными по соседству, а также выше и ниже. Для молекул большого размера, которые могут диффундировать только лишь через широкие каналы, гмелинит является одномерным молекулярным ситом.

Чередование на каком-то участке двойных шестерных колец по ромбоэдрическому, а не по гексагональному закону может блокировать эти каналы. Вероятно, поэтому, несмотря на наличие широких каналов, природный гмелинит по своим молекулярно-ситовым свойствам оказывается похожим на шабазит.

В эрионите шестерные кольца сдвоены не все, в направлении оси *c* сдвоенные чередуются с одиночными (Staples, Gard, 1959). Большие полости, изображенные на рис. 11, в, соприкасаются с тремя «колоннами» из сдвоенных колец, идущих вдоль оси *c*. Шесть восьмиугольных окон каждой полости связывают ее

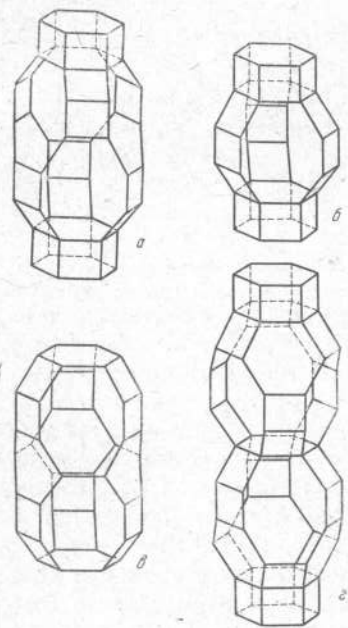


Рис. 11. Сочетание шестерных колец в каркасах шабазита (а), гмелинита (б), эрионита (в) и левина (г)

Восьмерные окна, ведущие внутрь полостей, на рисунках прозрачны

с шестью соседними полостями (трия расположенными выше на $c_0/2$ и трия расположенными ниже на $c_0/2$). Свободный диаметр этих окон 3,6 Å. Кроме того, каждая полость связана с двумя полостями, располагающимися непосредственно над и под ней через шестерные одиночные кольца, диаметр входа через которые равен 2,5 Å. Примерно такого же размера шестерные окна связывают большую полость с тремя маленькими, располагающимися между двойными кольцами в колонне.

Наконец, полости, которые образуются в результате сочленения двойных и одиночных шестерных колец в левине (Bagger, Kegg, 1959), видны на рис. 11, г. Три восьмерных окна эллиптического сечения (большой и малый диаметры равны 5,1 и 3,2 Å) соединяют каждую из двух полостей в элементарной ячейке с тремя соседними. Однако в отличие от каркасов шабазита, гмелинита и эрионита в левине попасть из данной полости в полость, расположенную выше или ниже, можно только преодолев шестерное окно, свободный диаметр которого $\sim 2,7$ Å. Таким образом, для молекул, которым доступны лишь восьмерные окна, левин — двумерное молекулярное сито.

Отличные молекулярно-ситовые свойства цеолитов группы шабазита связаны не только с наличием в них полостей большого объема и относительно широких входов в эти полости, но и с относительной устойчивостью их каркаса при удалении из него воды.

ГРУППА ФОЖАЗИТА

Каркасы цеолитов группы фожазита могут быть составлены также комбинациями шестичленных колец. Одна из них показана на рис. 12, а. Образующий шестичленными кольцами кубооктаэдр — основной элемент структуры содалита, по терминологии Н. В. Белова (1961) — «содалитовый фонарь». В содалите кубооктаэдры обобществляют тетраэдры шестерных колец. Природные минералы группы содалита не являются цеолитами, но искусственным путем может быть получен гидросодалит, в полостях которого присутствуют лишь вода и катионы натрия. Его кристаллы поддаются под определение цеолита. Аналогично к цеолитам может быть отнесен искусственный гидроканкринит (рис. 12, б).

В фожазите и его искусственных аналогах — линдевских ситах X и Y «содалитовые фонари» также сочленяются через шестичленные кольца (рис. 13, б), но в результате их удвоения (Bergerhoff et al., 1958). Благодаря этому каркас фожазита может быть описан как комбинация двойных гексагональных колец (шабазитовых), ориентированных нормально четырем тройным осям куба.

В линдевском сите A кубооктаэдры сочленяются через двойные четверные кольца (Reed, Breck, 1956; рис. 13, а).

В каркасе линдевского сита L кубооктаэдры, вероятно, соединяются, как и в фожазите, через двойные гексагональные призмы,

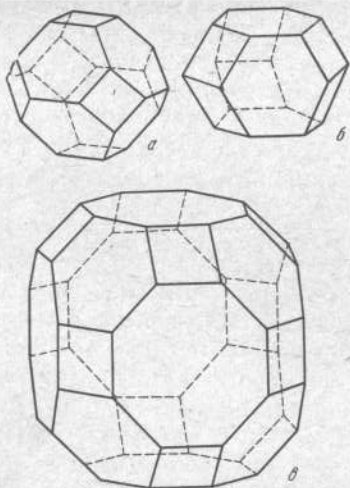


Рис. 12. Кубооктаэдр из $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -тетраэдров — «содали-товый фонарь» (а), элемент каркаса гидроканкринита (б) и усеченный кубооктаэдр (в)

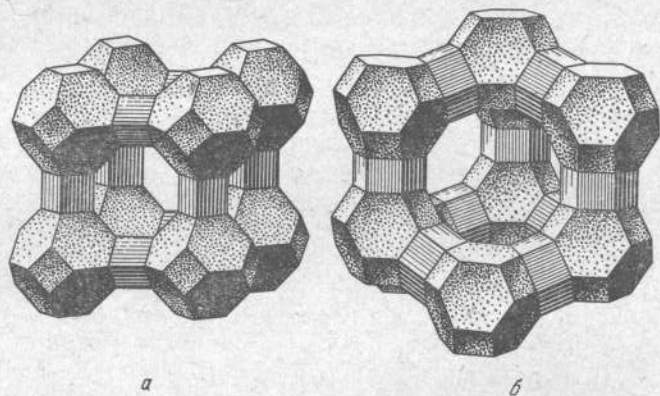


Рис. 13. Строение каркаса линдевского сита (а) и каркаса фожазита (б)

но поворачиваются при этом на 60° . Поэтому алмазный закон чередования кубооктаэдров сменяется на вюрцитовый, что приводит к гексагональной симметрии цеолита L (Breck, Flanigen, 1967).

Входы в огромные полости между кубооктаэдрами в фожазите и сите L контролируются двенадцатерными окнами, поперечники которых соответственно 7,4 и 8 Å. Однако через эти окна внутрь полостей могут проникать молекулы несколько большего разме-

ра — около 10 Å (до 13 Å в натриевой форме X). Это обычное соотношение между кристаллохимическим размером окон и размерами поглощаемых цеолитом молекул. В цеолите L, кроме того, имеется другая система каналов с окнами 6—7 Å, идущих перпендикулярно к первой, в плоскости, нормальной гексагональной оси, через 120° .

В цеолите A входы в полости, имеющие форму усеченного кубооктаэдра (рис. 12, в), ограничены восьмерными кольцами (диаметр около 4 Å). Структура каркаса A может быть описана, также как комбинация изображенных на рис. 12, в многогранников, соединяющихся двойными четверными кольцами. Если усеченные кубооктаэдры сочетаются, как в фожазите, посредством гексагональных призм, то возникает каркас искусственного сита ZK-5. Эти же многогранники являются основным элементом структуры полигита (Meier, 1967).

Как и в цеолите A, в ZK-5 и полингите входы в полости контролируются восьмерными окнами.

Природные и искусственные цеолиты, о которых идет речь в следующих главах, рассмотрены на основе приведенного подразделения цеолитов на кристаллохимические группы. Кроме того, среди синтетических цеолитов насчитывается довольно большое число таких, структура которых пока неизвестна и которые даже предположительно не могут быть отнесены к той или иной из выделенных групп.

§ 2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАРКАСА ЦЕОЛИТОВЫХ СТРУКТУР

Из кристаллохимии полевых шпатов известно, что каркасные алюмосиликаты, образующиеся при низких температурах, характеризуются упорядоченным распределением атомов алюминия и кремния. Вероятно, это явление характерно и для природных цеолитов, но не всегда имеются структурные данные, позволяющие ответить на этот вопрос.

Полное упорядочение установлено для структур натролита (Meier, 1960), жисмондина (Fischer, 1963) и ломонтита (Амиров и др., 1967). В томсоните четыре из 10 тетраэдров представлены AlO_4 , пять — SiO_4 , а один — AlO_4 или SiO_4 (Meier, 1967). В структуре гармотома половина тетраэдрических позиций занята кремнием, а другая — равным количеством атомов кремния и алюминия (Sadanaga et al., 1961). В брюстерите один тетраэдр из четырех занят кремнием, остальные три — статистически $2/3 \text{Si} + 1/3 \text{Al}$ (Perrota, Smith, 1964).

Имеются также предположения, что упорядоченное распределение кремния и алюминия может быть свойственно и другим цеолитовым решеткам — природному мордениту, искусственному линдевскому ситу А (Barrer, Meier, 1958; Meier, 1967). Для структуры анальцима предполагается существование нескольких вариантов, отличающихся, в частности, упорядочением и беспорядком в расположении Si и Al (Knowles et al., 1965).

Методически позиции этих двух атомов определяются путем точного нахождения длин связей Si, Al — O в тетраэдрах. Однако не для всех цеолитовых решеток рентгеноструктурный анализ проведен с достаточной для этого точностью. Кроме того, такое уточнение становится подчас невозможным из-за того, что монокристаллы цеолитов могут оказаться агрегатом тонко сдвойникованных микрокристаллов, размеры которых приближаются к размерам элементарной ячейки. Суммарная симметрия этого агрегата будет выше, чем у отдельных кристаллических индивидов. Подобным явлением Смит с соавторами (Smith et al., 1963; Smith, 1964) объяснили противоречие рентгеноструктурных и оптических данных для шабазита, предположив упорядоченное распределение Si и Al в истинных монокристаллах.

Помимо рентгеновских данных, на упорядочение кремния и алюминия могут указывать некоторые косвенные обстоятельства. Во-первых, если принять, что в каркасных алюмосиликатах связи Al — O — Al запрещены (Loewenstein, 1954) и устойчивы лишь связи Al — O — Si и Si — O — Si, то следует считать, что цеолиты, в которых $Si : Al \approx 1$, могут характеризоваться лишь единственным упорядоченным вариантом распределения этих атомов. Это относится, в частности, к жисмондину и ситу А. Во-вторых, в случае полного или близкого к нему упорядочения Si и Al химический состав цеолитов должен характеризоваться постоянством соотношений этих элементов. Иллюстрацией к этому могут служить, например, составы натролита и ломонтита (рис. 14, а, б). Составы некоторых других цеолитов характеризуются дисперсией соотношений в них кремнезема и глинозема (рис. 14, в — з).

Это свидетельствует о меньшем порядке в расположении соответствующих тетраэдров. Распределение отношений SiO_2/Al_2O_3 в анальциме указывает, что значительная часть проанализированных образцов минерала обладает постоянством состава и, вероятно, высокой степенью упорядочения Si и Al (рис. 14, в).

Из соображений о связи химического состава с упорядочением вытекает, что для большинства искусственных цеолитов, характеризующихся, как правило, широким интервалом изменения в них относительных содержаний Si и Al, свойствен полный или частичный беспорядок в расположении этих атомов.

Отметим две особенности, связанные со строением каркасов, которые присущи многим представителям этой группы минералов.

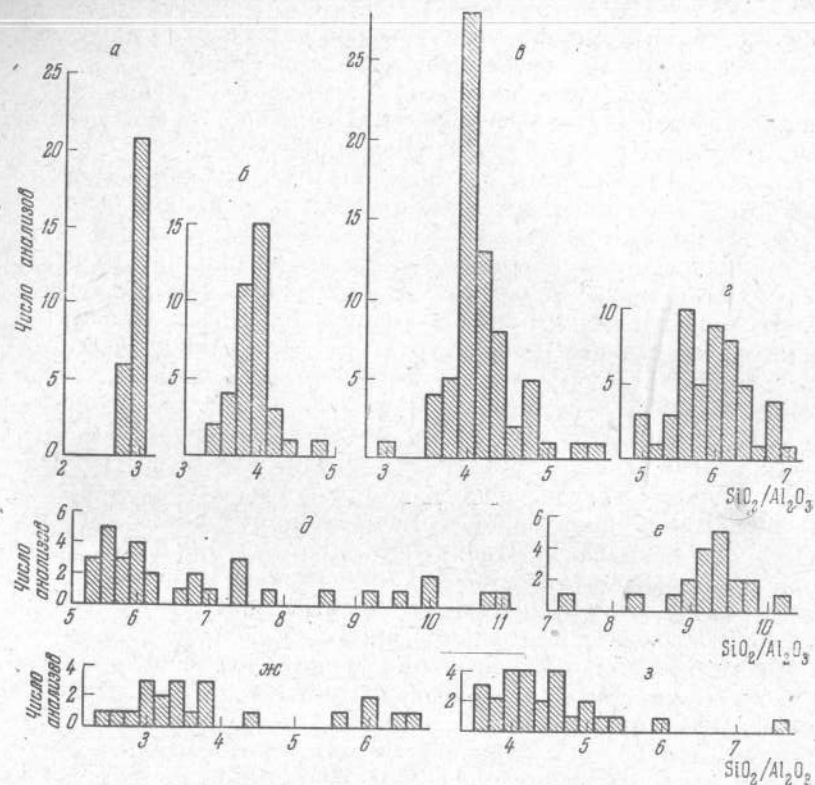


Рис. 14. Частота встречаемости различных значений мольного отношения SiO_2/Al_2O_3 в цеолитах

а — натролит, б — ломонтит, в — анальцим, г — десмин, д — гейландит с клиноптилолитом, е — морденит, ж — филлипсит, з — шабазит (с гершелитом)

Ряд цеолитов образует двойниковые сростания, стремясь как бы повысить свою симметрию. Двойники отмечаются для филлипсита, гармотома, дакиардита, эпистильбита, цеолитов группы натролита, ломонтита и других минералов. Иногда, как это отмечалось для шабазита, размеры индивидуальных кристаллов, образующих сростания, приближаются к размерам элементарной ячейки. Вероятно, аналогичное явление может иметь место в анальциме.

Помимо сростаний друг с другом различно ориентированных кристаллов одного минерала (двойникование) наблюдается взаимное прорастание разных минеральных видов, имеющих близкие структуры. Например, часто отмечаются прорастания шабазита и гмелинита, сростания цеолитов натролитовой группы. Макро-

скопически один кристалл может оказаться с одного конца мезолитом, а с другого — сколецитом (Гвахария, 1951).

От строения и состава каркаса зависит термическая и химическая стойкость цеолитовой структуры. По термостойкости цеолиты можно разделить на три группы (Белицкий, 1968).

Цеолиты с относительно изометричными каркасами, составленными в основном шестерными и пятерными кольцами, которые по представлениям Золтаи и Бюргера (Zoltai, Buerger, 1960) являются энергетически наиболее выгодными в силикатных структурах, характеризуются максимальной устойчивостью при нагревании. Разрушение их структуры происходит при температурах, намного превышающих температуру их дегидратации на воздухе, — выше 600—850°. К этой группе можно отнести шабазит, левин, эрионит, морденит, феррьерит. Вероятно, сюда же попадают анальцит, а также фожазит, сито А.

В каркасах менее термостойких цеолитов плотность связей между группами тетраэдров в одном или нескольких направлениях может быть пониженной. В качестве примера упомянем цеолиты группы гейландита. Пачки тетраэдров, идущие в них параллельно (010), связаны между собой относительно небольшим количеством связей, что обуславливает характерное для этих цеолитов одномерное сжатие при дегидратации. Такое явление наблюдается и в эпистильбите. В натролитовой группе менее прочно связаны друг с другом цепочки тетраэдров, идущие вдоль оси *c*. Подобная асимметрия распределения связей между тетраэдрами в каркасе является, должно быть, главной причиной относительно легкой деформации и разрушения структуры. При этом полному разрушению каркаса может предшествовать его частичная перестройка с образованием метагидратов и безводных метафаз. Вследствие низкой стойкости и лабильности этих структур полная дегидратация обладающих ими цеолитов может сопровождаться их разрушением и потерей способности к регидратации. Примером служит процесс обезвоживания томсонита в вакууме (Юхневич, Сендеров, 1963). Для многих цеолитов с низкой термостабильностью отмечается частичная потеря способности к регидратации, связанная, вероятно, лишь с деформацией каркаса (Жданов, Егорова, 1968, стр. 43).

Особый случай представляет анальцит, который, являясь термостойким цеолитом, также не регидратируется (Рожкова и др., 1962). В случае анальцита причина кроется в очень узких каналах, ограниченных шестерными окнами, доступ к которым к тому же затруднен из-за того, что они не пересекаются друг с другом. Поэтому повторное поглощение воды становится невозможным, несмотря на сохранность каркаса.

Согласно исследованиям И. А. Белицкого, наименее термостойкие цеолиты — десмин, гейландит, эпистильбит, ломонтит, леонгардит, филлипсит. Необратимые структурные изменения проис-

ходят после прокалывания их при температуре выше 150—250°¹. К цеолитам средней термостойкости, разрушающимся после прокалывания выше 300—600°, относятся томсонит, мезолит, сколецит, натролит, эдингтонит, брюстерит, и, неожиданно, гмелинит.

Несмотря на отличающуюся жесткость и термостабильность у разных типов алюмокремневых каркасов, изучение спектров поглощения указывает, что их деформация в той или иной степени, всегда происходит при обезвоживании (Юхневич, Сендеров, 1963).

Следует отметить, что объяснение термостойкости цеолитов лишь строением их алюмокремниевого каркаса безусловно упрощено. Природа катионов и их положение в дегидратированной структуре, соотношение Si : Al в каркасе также ответственны за термическое поведение этих минералов. Увеличение указанного соотношения способствует, в частности, росту стабильности.

Точно так же будет, вероятно, некоторым упрощением считать, что химическая стойкость цеолитов по отношению к кислотам определяется соотношением Si и Al в составе каркаса. Определенную роль играют общий состав и структура, но решающим фактором является, по-видимому, все же первый. На основании данных по устойчивости цеолитов к воздействию кислот (Пигузова, 1967; Богданова, Белицкий, 1968) можно утверждать, что хорошо известная легкость разложения ими цеолитных структур уменьшается с ростом относительного количества SiO₂ в их составе. Если цеолиты с малым отношением SiO₂/Al₂O₃ сравнительно легко разлагаются HCl, то структура цеолитов, в которых это отношение больше примерно 7, не разрушается при кислотной обработке. Естественно, что граница зависит от силы используемых кислот. К кислотостойким видам относятся морденит, феррьерит, клиноптилолит, устойчивые даже к действию концентрированных минеральных кислот. Менее кислотостойки цеолиты группы гейландита, эрионит, югаваралит и др. Наиболее легко разлагаются цеолиты группы натролита и другие бедные SiO₂ минералы.

Однако интенсивная кислотная обработка даже относительно стойких при низких pH цеолитов, не приводя к нарушению структурного мотива, вызывает изменение состава каркаса, выражающееся в потере им алюминия. Это явление уже давно наблюдали исследователи цеолитов (Неу, 1930). В мордените, например, такой процесс приводит к росту отношения SiO₂/Al₂O₃ примерно с 10 до 30 (Беленькая и др., 1967). По мнению С. П. Жданова и Б. Г. Новикова (1966), механизм dealюминирования состоит в замещении тетраэдров (AlO₄)³⁻ на (H₄O₄)⁴⁻. Дитетраэдры (H₄O₄)⁴⁻ были определены в каркасе содалита (Букин, Макаров, 1967). Возможно, что наблюдающийся в некоторых синтетических цеолитах А дефицит кремния, как и в содалите, связан с присутствием подобных дитетраэдров.

¹ Температура без индекса шкалы — в градусах Цельсия.

§ 3. КАТИОНЫ И ВОДА В ЦЕОЛИТАХ

Алюмокремниевый тетраэдрический остов цеолитов оставляет, как уже было отмечено, свободные полости и каналы, в которых располагаются катионы и молекулы воды. Определить структурное положение этих составляющих оказывается труднее методически, как и разделить тетраэдрические позиции Si и Al, поэтому для многих цеолитов, строение каркаса которых известно, точное размещение всех катионов и молекул воды остается неясным.

Положение усугубляется тем, что катионы в цеолитах могут, вероятно, статистически занимать одну или несколько структурных позиций. Так, например, для анальцита предполагалось статистическое распределение 16 атомов Na по 24 эквивалентным позициям. Наряду с этим, должно быть, существуют разности, в которых эти позиции энергетически не эквивалентны и 16 атомов расположены упорядоченно (Beattie, 1954; Knowles et al., 1965). Вероятно, статистически могут занимать позиции двух или трех различных сортов катионы соответственно в сите А и фожазите (Howell, 1960; Meier, 1967). Отсутствие закономерного структурного положения натрия в мордените, по-видимому, не дает возможности найти координаты половины этих катионов в натриевой форме указанного цеолита.

По мере дегидратации положение катионов и их координация могут существенно меняться. Но в гидратированном образце состав окружения определяется в значительной мере геометрией полости, причем если геометрические условия позволяют, катионы стремятся включить в координационный многогранник преимущественно молекулы H_2O . Число ближайших соседей, окружающих катион, зависит в основном от его размера. Координационные многогранники в цеолитах обычно искажены, что вносит некоторую неопределенность при нахождении координационного числа. Исключением является лишь правильное окружение Mg шестью молекулами H_2O в феррьерите (Vaughan, 1966). В цеолитах средние расстояния катион — кислород (каркаса или молекулы воды) из координационного окружения больше, чем расстояния, ожидаемые из размеров ионных радиусов.

В натролите каждый атом натрия имеет в качестве своих ближайших соседей два атома кислорода каркаса на расстоянии 2,37 Å и две молекулы воды на расстоянии 2,38 Å. Два дополнительных атома кислорода располагаются несколько дальше — на расстояниях 2,51 и 2,62 Å. Вся эта группа образует вокруг атома натрия искаженный октаэдр.

Аналогичное шестерное окружение имеют ионы натрия в томсоните. Шестерную координацию имеет натрий также и в анальците, а в филлипсите, вероятно, четверную (рис. 15, А; Steinfink, 1962).

В ломонтите вокруг катионов Ca четыре атома O и две частицы H_2O образуют мало искаженную тригональную призму (рис. 15, Б),

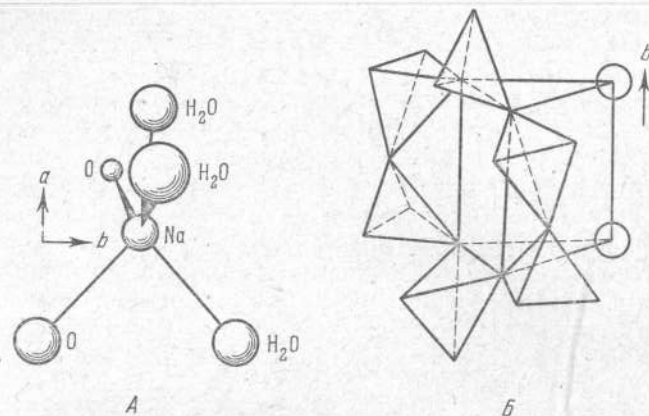


Рис. 15. Окружение Na в филлипсите (А) и Ca в ломонтите (Б)

А — ближайшая к читателю позиция, обозначенная H_2O , вероятно, занята атомом лития, который присутствовал в решетке исследованного Стейнфинком образца; Б — атом Ca располагается внутри тригональной призмы, одно ребро которой образует две молекулы воды

пять расстояний $Ca - O(H_2O) = 2,32 - 2,58 \text{ \AA}$, шестое — $Ca - H_2O = 2,91 \text{ \AA}$.

Ион кальция в сколеците окружен четырьмя атомами кислорода и тремя молекулами воды, находящимися приблизительно на расстоянии 2,5 Å. Такое же окружение у половины ионов кальция в томсоните, а другая половина окружена восьмерными группами из двух атомов кислорода и двух молекул воды на расстоянии 2,3 Å и четырех атомов кислорода на расстоянии 3,0 Å (Тейлор, 1937).

В шабазите ионы кальция лежат между четырьмя молекулами воды, отстоящими от него на 2,5 Å, и одним атомом кислорода каркаса — на несколько большем расстоянии. Внутри большой полости находятся две такие группировки. Среднее число молекул воды, окружающих кальций в жисмондине, 4. Помимо них ближайшими соседями кальция являются два атома кислорода.

Пять молекул воды и четыре атома кислорода образуют неправильный координационный полиэдр вокруг атома Sr в брестерите.

Ион калия в филлипсите имеет десятичную координацию. В гармотоме вокруг иона бария шесть атомов кислорода и четыре молекулы воды также образуют 10-вершинный неправильный координационный полиэдр. Барий имеет десятичную координацию и в эдингтоните.

Структурные позиции катионов разной химической природы могут быть четко разграничены, как, например, в мезолите (Meier, 1967). Упорядоченное распределение Na и Ca в решетке этого минерала предопределяет характерное для него постоянство

состава и в отношении этих катионов. В то же время изменчивость состава ряда цеолитов может указывать на способность Na и Ca замещать друг друга в сходных структурных положениях.

Помимо обычных катионных форм кислотной обработкой или при помощи других приемов (Жданов, Егорова, 1968; Kerr et al., 1965) могут быть получены цеолиты с частичным или даже практически полным замещением катионов на водород. В случае полностью декатионированной формы ее можно рассматривать как твердую полимеризованную алюмокремниевую кислоту. В природных условиях такие минералы не возникают, но незначительное декатионирование может происходить. Возможность декатионирования природных цеолитов (томсонита и др.) при выветривании и замещении водородом части оснований в их составе предполагал К. Д. Глинка (1906).

Предположения о состоянии протона в декатионированных формах цеолитов можно сделать, исходя из результатов изучения морденита, для которого возможно получение практически чистой водородной формы (Сендеров и др., 1967). При комнатной температуре спектр ЯМР протонов декатионированного морденита очень узкий, как в случае жидкостей. Этот факт может быть интерпретирован двояко: либо в этой форме имеется беспорядочное движение молекул H_2O (в отличие от других форм морденита), либо протоны, замещающие в каналах катионы, при комнатной температуре «прилипают» к некоторым из молекул воды и с высокой частотой «перепрыгивают» от молекулы к молекуле. В последнем случае все протоны (молекул H_2O и замещающие катионы) не различимы, а в результате эффективного процесса самодиффузии протонов линия ЯМР становится весьма узкой. Тогда происходило бы образование ионов H_3O^+ с коротким временем жизни. Этот результат находится в согласии с данными ИК-спектров, из которых следует, что в Н-мордените проявляются полосы, обусловленные ионами H_3O^+ , и что время жизни иона гидроксония в мордените при комнатной температуре не меньше 10^{-12} сек. По ширине линии ЯМР Н-морденита можно определить верхнюю грань жизни иона H_3O^+ — порядка 10^{-6} сек.

«Цеолитовая» (или «цеолитная») вода располагается также в полостях и каналах алюмокремниевого каркаса. Этот компонент всегда представлен в кристаллах молекулами H_2O , но свойства и состояния цеолитной воды могут весьма существенно различаться в разных структурах.

Термин «цеолитовая» вода подразумевает возможность ее удаления при повышенной температуре и подходящем давлении паров во внешней среде и поглощения при восстановлении первоначальных условий. В настоящее время можно утверждать, что обратимость дегидратации — регидратации не является для всех цеолитов полной. Об этом уже упоминалось в предыдущем параграфе при рассмотрении термостойкости структур. Кроме того, сам

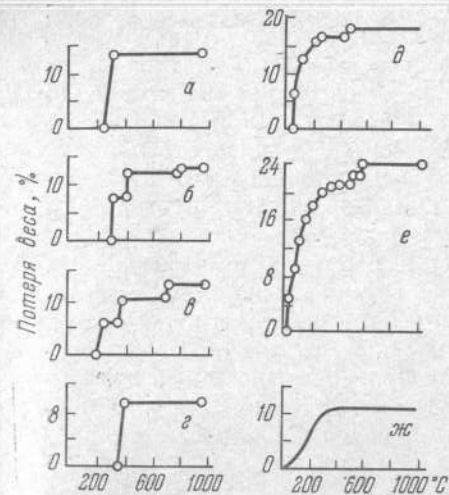


Рис. 16. Кривые потери веса

а — натролит, б — томсонит, в — ломонит, г — анальцим, д — десмин, е — шабазит, ж — морденит

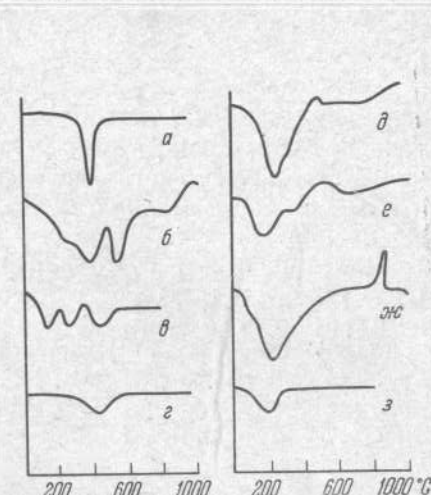


Рис. 17. Кривые ДТА

а — натролит, б — томсонит, в — ломонит, г — анальцим, д — десмин, е — гейландит, ж — шабазит, з — морденит

процесс дегидратации происходит у разных цеолитов весьма различно вследствие отличного состояния молекул воды. Это состояние, как и состав окружения катионов, определяется в значительной мере геометрическими размерами полостей, в которых находятся молекулы воды.

Процесс дегидратации в цеолитах может быть охарактеризован двумя крайними случаями. Это, с одной стороны, случай дискретной дегидратации, характерной для цеолитов группы натролита, анальцима, с другой — случай непрерывной плавной дегидратации, свойственной мордениту, шабазиту, фожазиту, ситу А и некоторым другим цеолитам (рис. 16 и 17). Характер дегидратации цеолитов группы ломонита, филлипсита, гейландита, выявляемый по данным термических исследований (изучения кривых потери веса, термогравиметрических — ТГ; дифференциального термического анализа — ДТА), — промежуточный, сочетающий свойства непрерывной и ступенчатой дегидратации. Ломонит¹ и цеолиты группы филлипсита ближе к группе натролита и характеризуются более четким разделением эффектов, а цеолиты группы гейландита примыкают по поведению при обезвоживании к цеолитам группы натролита.

¹ Здесь имеется в виду частично обезвоженная разновидность ломонита — β-леонгардит (см. главу II), которая образуется из ломонита при хранении его на воздухе при комнатной температуре, сопровождающемся потерей 1/8 части наименее прочно связанной воды.

там группы шабазита и другим с непрерывной дегидратацией. При этом следует помнить, что разделение пиков ДТА может быть результатом сложения эндотермических эффектов потери воды и экзотермических — перестройки каркаса. Такое явление отмечено для десмина (Aumento, 1966), дегидратация которого происходит непрерывно, а разделение пиков ДТА связано с наложением экзотермического эффекта фазового перехода. Поэтому кривые ТГ более надежно должны характеризовать процесс обезвоживания.

Для выявления состояния H_2O в цеолитах помимо данных термического и рентгеноструктурного анализа, возможности которого в отношении воды, как и в отношении катионов, ограничены, используются другие физические методы, в частности инфракрасная спектроскопия (ИКС) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса протонов (ЯМР или ПМР). Исследование комбинацией этих методов позволяет сделать некоторые заключения о воде в цеолитах.

В цеолитах группы натролита молекулы воды располагаются внутри небольших полостей (рис. 3) и изолированы друг от друга. Каждая молекула воды за счет своих тетраэдрических «валентностей» связана с двумя ионами кислорода каркаса двумя водородными связями и с одним двухвалентным или двумя одновалентными катионами за счет отрицательных валентностей. В натролите все молекулы занимают одинаковые положения и связаны «жестко» со структурой (Meier, 1960; Юхневич и др., 1961) и, как было показано исследователями спектров ПМР, не имеют ни вращательных, ни поступательных степеней свободы, как в обычных кристаллогидратах (Габуда, 1965). В томсоните и сколеците молекулы воды связаны также «жестко», но вследствие структурных особенностей среди них можно выделить соответственно три и две независимые группы. Этот результат, вытекающий из рентгеноструктурных исследований (Тейлор, 1937), подтверждается данными ИК-спектров обычных и дейтерированных образцов (Юхневич, Сендеров, 1963).

В натролите, томсоните и сколеците кислород воды связан с кислородом каркаса асимметричными водородными связями. Длины их, по ИК-спектральным данным, составляют в натролите 2,96 и 2,84 Å, что отлично согласуется с рентгеновскими данными — 2,99 и 2,85 Å. В томсоните вода первой ступени обезвоживания имеет водородные связи длиной 2,97 и 2,92 Å. Расстояния между кислородом воды второй ступени и ближайшими кислородами оцениваются в 2,87 и 2,82 Å. Приблизительная оценка расстояний между кислородами, участвующими в водородных связях молекул воды третьего сорта, 2,68 Å.

Колебательный спектр, а следовательно, и состояние каждой из групп воды, выделяемых в томсоните, остаются постоянными независимо от того, удалены или нет молекулы воды другой темпе-

ратурной группы. Молекулы воды, находящиеся в отвечающих двум первым группам состояниях, удаляются обратимо. После удаления воды третьей группы (в вакууме при 370°) томсонит аморфизуется.

Водородные связи двух типов молекул воды в сколеците характеризуются расстояниями $R_{O-O} = 2,97$ и $2,87$ Å для первого и $2,92$ и $2,69$ Å для второго типа воды. При нагревании образца до 70° (в вакууме) первый тип воды уходит, каркас несколько деформируется, а второй тип воды постепенно переходит в новое состояние, в котором возможны тоже две конфигурации с расстояниями $R_{O-O} = 2,94$ и $2,68$ Å, $2,89$ и $2,68$ Å. При дальнейшем нагревании обе эти конфигурации удаляются приблизительно одновременно (до 270° в вакууме), что свидетельствует о равенстве их энергий дегидратации. Оводнение приводит лишь к неполному восстановлению колебательного спектра сколецита. Если оводненный сколецит снова прогреть до 70°, то он будет иметь спектр, тождественный спектру исходного образца, прогретого при той же температуре.

В анальците молекулы воды располагаются также изолированно внутри небольших полостей. Однако они вращаются вокруг одной оси Н—О, возможно вследствие того, что натрий статистически занимает две трети полостей, располагающихся вокруг полости, занимаемой водой (Габуда, 1965). Не исключено, что специфическая форма колебательного спектра воды в анальците (Юхневич и др., 1961) обусловлена подобным ее состоянием.

В ломоните, точнее в леонгардите, вода располагается в полостях, допускающих соседство двух H_2O (Амиров и др., 1967). ИК-спектры свидетельствуют о расположении ее, как и в натролите, томсоните, сколеците, в строго определенном силовом поле.

Расположение молекул воды в строго определенном силовом поле приводит к тому, что они удаляются из соответствующих цеолитов при нагревании в узком температурном интервале, о чем свидетельствуют кривые обезвоживания и четкие пики на кривых ДТА (рис. 16 и 17). Энергия водородной связи молекул воды с атомами кислорода каркаса близка, судя по колебательным спектрам, к энергии водородной связи чистой воды. Но температуры потери воды цеолитами значительно выше температуры кипения воды. Вместе с тем температура обезвоживания существенно зависит от присутствия того или иного катиона в одинаковых по структуре цеолитах. Поэтому можно считать, что взаимодействие с катионами вносит существенный вклад в энергию, удерживающую молекулу воды в структуре. Тетраэдрическое окружение молекул воды в указанных цеолитах дает близкую к максимальной энергию взаимодействия с этим окружением и обеспечивает высокую стабильность такой конфигурации. Следствием этого является жесткость связи молекул воды и высокая температура дегидратации.

В цеолитах других кристаллохимических групп полости большого объема способны вмещать по несколько молекул воды и катионов одновременно. Например, в местах пересечения каналов в гармотоме и филлипсите находится соответственно по шесть или пять молекул воды (и один или два катиона). Молекулы воды уже не могут иметь здесь идеальное тетраэдрическое окружение и не изолированы друг от друга. В гармотоме, например, из шести молекул H_2O только одна имеет координацию четыре, и ее ближайшими соседями являются ион бария, другая молекула воды и два атома кислорода каркаса. Пять других молекул имеют треугольную координацию, причем из этих пяти только три связаны с атомом бария, а две остальные молекулы окружены или двумя атомами кислорода и одной молекулой воды, или двумя молекулами воды и одним атомом кислорода. В брюстерите вода в качестве своих ближайших соседей имеет атом Sr и шесть молекул H_2O или атомов кислорода.

Еще более сложную картину представляет положение воды по данным рентгеноструктурного анализа в шабазите (Smith et al., 1963). Внутри большой полости в шабазите (кальциевом) располагается 13 молекул H_2O , которые по своему положению и окружению можно разделить на четыре группы. Восемь молекул $(H_2O)_1$ и $(H_2O)_3$ располагаются в полости, как бы выстилая ее изнутри. Три молекулы $(H_2O)_2$ расположены в центре восьмерных окон, ведущих внутрь полости, и не имеют совсем ближайших соседей. Наконец, две молекулы $(H_2O)_4$ лежат в центре полостей и в отличие от $(H_2O)_1$ и $(H_2O)_3$ совершенно не связаны с каркасом. Каждая из молекул $(H_2O)_4$ окружена лишь четырьмя другими молекулами воды и двумя атомами кальция.

В огромных полостях фожазита и сита А может вмещаться еще большее число H_2O . В расчете на одну полость в их формулы входит соответственно 30 и 27 H_2O . Это позволило Н. В. Белову (1961) предположить образование в полостях этих цеолитов частицами H_2O додекаэдрических молекул $H_2O \cdot 20 aq$.

ИК-спектры цеолитов с полостями, вмещающими по несколько молекул воды — шабазита, десмина, морденита, сита А (Юхневич и др., 1961; Юхневич, Сендеров, 1963; Сендеров и др., 1967), характеризуются широкими перекрывающимися полосами в области валентных колебаний воды. Это обуславливается присутствием большого количества молекул воды с самыми разнообразными силами взаимодействия и, следовательно, различной взаимной ориентацией.

Колебательный спектр шабазита изменяется уже при комнатной температуре, если понизить давление до $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Это происходит вследствие удаления части воды, вероятно, молекул $(H_2O)_2$ и некоторой деформации каркаса. Вода в шабазите характеризуется в области деформационных колебаний полосами 1670 и 1595 см^{-1} . В сите А найдены также две полосы в этой области —

1655 и 1590 см^{-1} . В обоих цеолитах вода, ответственная за первую из полос, исчезает при нагревании в первую очередь (в вакууме до 90° у шабазита и до 250° у сита А). Поглощение в области второй полосы прекращается при 300° у шабазита и при 500° у А. Оводнение образцов шабазита и сита А приводит к быстрому (<10 мин.) и полному восстановлению спектральной картины.

Однако дейтерообмен между паровой и твердой фазами в случае шабазита и в особенности сита А идет очень медленно. Если для натролита, томсонита и сколецита изотопное равновесие наступает не более чем через 3 часа, то для шабазита на это требуется несколько дней, вода же в сите типа А совершенно не обменивается даже в течение 10 дней. При этом особенно затруднен изотопный обмен с молекулами, характеризующимися деформационными колебаниями в более длинноволновой части спектра. Этот удаляющийся при более высокой температуре тип воды, возможно, представляет изолированные пространственно комплексы. С. П. Жданов и Е. Н. Егорова (1968) недавно предположили, что в шабазите эти молекулы могут быть заключены внутри гексагональных призм, образуемых сдвоенными шестерными кольцами тетраэдров, хотя, правда, при рентгеноструктурном анализе Смит и другие не нашли воды в этих позициях. В структуре цеолита А такие молекулы, по мнению Жданова и Егоровой, могут находиться внутри малых кубооктаэдрических полостей — «содалитовых фонарей». Шестерные окна, ведущие внутрь указанных малых полостей в обеих структурах, блокированы катионами. Очевидно, вода из кубооктаэдров не участвует в додекаэдрических молекулах $H_2O \cdot 20 aq$, если они образуются в больших полостях сита А. Однако какой-либо специфичности ИК-спектров молекул воды в цеолите А, связанной с наличием в нем предполагаемых Н. В. Беловым додекаэдрических молекул, зафиксировать не удалось.

С. П. Габуда и другие установили, что наличие в таких цеолитах, как шабазит, десмин, гармотом, морденит и другие, полостей, объем которых достаточен для размещения нескольких молекул H_2O , создает условия для взаимодействия молекулы друг с другом и ослабления сил, удерживающих их в цеолите. В результате молекулы воды приобретают дополнительные степени свободы и все ведут себя одинаково, хотя на достаточно малых промежутках времени могут быть локализованы в разных позициях, определяемых рентгеноструктурным анализом (Габуда, Михайлов, 1967). Это может быть следствием усреднения полей, в которых находятся молекулы воды, в результате интенсивного обмена энергией или местами. Обмен местами, вероятно, происходит не реже 10^4 раз в 1 сек. На эквивалентность всех молекул воды, устанавливающуюся при любой степени заполнения полостей, указывает и поведение перечисленных цеолитов при обезвоживании, показывающее, что потеря всей воды происходит плавно при повышении температуры в широком диапазоне.

Разный характер силовых полей, удерживающих воду в цеолитной структуре, сказывается на различии температур их дегидратации. Если у цеолитов с находящимися в строго определенном силовом поле молекулами H_2O (натролит, сколецит, томсонит, ломонтит, условно анальцит и др.) вся вода или ее значительная часть по крайней мере теряется при температуре около 300° и более высокой, то у цеолитов, в полостях которых помещаются несколько разноориентированных и взаимодействующих друг с другом молекул, вода, как об этом свидетельствует положение эндотермических минимумов на кривых ДТА шабазита, десмина, гейландита, морденита и других, уходит при температуре $150-250^\circ$ (рис. 16). Это подтверждается также и ТГ-кривыми цеолитов (рис. 17). Однако следует заметить, что последние порции воды и в этой группе минералов могут удаляться при более высоких температурах.

В цеолитных структурах с максимальным объемом полостей — фожазите, цеолите А — уже при комнатной температуре молекулы воды характеризуются всеми вращательными и поступательными степенями свободы. Эти полости могут вмещать около 30 H_2O , и естественно, что такой конгломерат молекул будет обладать свойствами, приближающимися к свойствам жидкой воды.

Как уже было отмечено, специфичное строение цеолитов позволяет заменять воду и катионы в их каналах на разнообразные органические и неорганические молекулы и катионы различных групп. Первый процесс осуществляется путем дегидратации и и последующей адсорбции, второй путем ионного обмена. Благодаря селективности, определяемой в первую очередь размерами окон, ведущих в полости, проявление этих свойств сочетается с ситовым эффектом. Рассмотрению и практическому использованию этих процессов посвящено огромное число исследований. Однако их рассмотрение не является предметом данной работы.

МИНЕРАЛОГИЯ И МЕСТОРОЖДЕНИЯ
ЦЕОЛИТОВ

§ 1. СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

По качественному составу природные цеолиты — водные алюмосиликаты кальция и натрия, а также калия. Подчиненную роль в составе их катионов могут играть магний, барий, стронций, литий, цезий, марганец, двухвалентное железо и даже аммоний (в эрионите). Для некоторых из этих катионов, кроме того, известны природные цеолиты, где они являются главными составляющими. Это — бариевый гармотом, магниевый феррьерит, стронциевый брюстерит, литиевый бикитаит. Свойствами цеолита обладает также аммониевый минерал — баддингтонит.

В каркасе цеолитов тетраэдрические позиции, помимо кремния и алюминия, занимает также трехвалентное железо. Это можно утверждать, исходя из близости его свойств к свойствам алюминия. Изоморфное замещение Al на Fe^{III} показали Гендерсон и Гласс (Henderson, Glass, 1933) для ломонтита.

Для некоторых цеолитов — натролита и мезолита (Foster, 1965a), анальцита (Joulia et al., 1959) отмечен дефицит общего заряда катионов по сравнению с зарядом каркаса. Вероятным объяснением этого факта является частичное присутствие в минерале иона H_3O^+ , компенсирующего указанный дефицит.

Количественные соотношения компонентов в отдельных минеральных видах цеолитов могут колебаться в значительных пределах. Это видно из проекции составов главных кальций-натрий-калиевых цеолитов на безводную плоскость $CaAl_2Si_2O_8 - 2(Na, K)AlSiO_4 - 2SiO_2$ (рис. 18).

При построении этой диаграммы были использованы анализы, их пересчеты и частично формулы цеолитов, взятые из источников, указанных в подписи к рис. 18. При отборе анализов применялись критерии, рассмотренные в свое время Хеем и Баннистером (Heu, Bannister, 1932a). Они состояли в следующем: сумма весовых процентов содержаний компонентов должна находиться в пределах $99,5\% \leq \Sigma \leq 101,0\%$; разница между половиной числа атомов кислорода безводного каркаса и числом атомов, находящихся

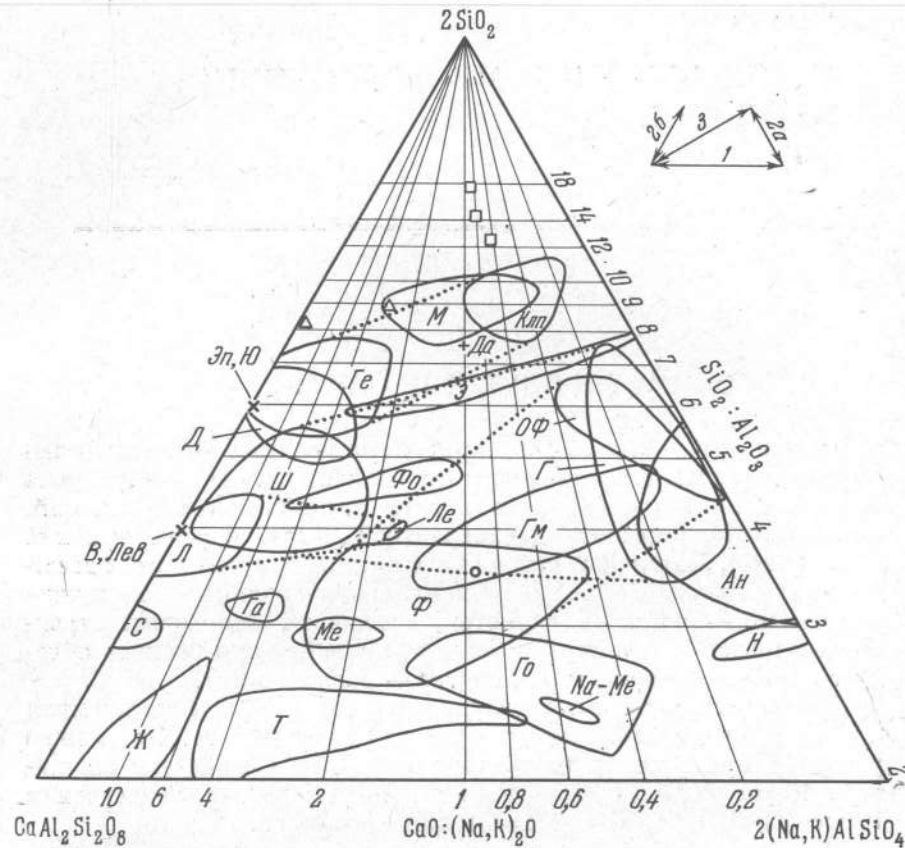


Рис. 18. Составы природных цеолитов (в мольных соотношениях) в проекции на плоскость $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - 2(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4 - 2\text{SiO}_2$

Поля цеолитов околонтурены по данным анализов, удовлетворяющих условиям, приведенным в § 1 главы II, или по пересчетам анализов, произведенным авторами соответствующих работ. Эти же данные использованы для построения графиков на рис. 14 и 19. Используются следующие литературные источники. Анальцим (Ан), 69 анализов — Гвахария, 1951; Saha, 1959; Wilkinson, Whetten, 1964. Гарронит (Га), 4 анализа — Walker, 1962a. Гейландит (Ге), 24 анализа, и клинотилолит (Клп), 8 анализов — Шкабара, Штурм, 1940; Гвахария, 1951; Шкабара, 1951; Шашкина, 1958; Костов, Филизова, 1961; Запорожцева и др., 1963; Бутузова, 1964a; Дир и др., 1966; Бурьянова, Богданов, 1967; Еремеев, 1967; Resegotti, 1929; Hey, Bannister, 1934; Heritsch, 1940; Sheppard et al., 1965; Wise, 1967. Треугольниками показаны анализы гейландита из Карадага (Чирвинский, Орлов, 1913) и клинотилолита из Никопольского района (Бутузова, 1964a), которые, вероятно, оба, судя по соотношению катионов и низкому содержанию в них воды, представляют гейландит, загрязненный минералами кремнезема. Гмеленит (Гм), 5 анализов — Шкабара, 1940; 1951; Дир и др., 1966; Hoss, Roy, 1960. Гоннардит (Го) 6 анализов — Foster, 1965b, Даккардит (Да), 1 анализ (обозначен крестом) — Galli, 1965; Десмин (Д), 50 анализов — Симонов, 1949; Шкабара, 1949; Гвахария, 1951; Шкабара, 1951; Варабанов, 1955; Талдыкина, 1958; Костов, Филизова, 1961; Рожкова и др., 1962; Янулова, 1962; Запорожцева и др., 1963; Майер и др., 1963; Корыткова, Федосеев, 1964; Баженов, 1965; Дир и др.,

в тетраэдрическом окружении, не должна превышать 1% от первой величины, т. е.

$$\left| \frac{O_{\text{карк}}}{2} - (\text{Si} + \text{Ti} + \text{Al} + \text{Fe}^{\text{III}}) \right| \leq \frac{O_{\text{карк}}}{2 \cdot 100}$$

Эти критерии позволили отбросить анализы невысокого качества и анализы образцов, загрязненных примесями других фаз, за исключением минералов кремнезема и полевых шпатов. Выявление последних затруднено, и их присутствие было предположено лишь в нескольких анализах морденита и гейландита на основании низкого содержания в них воды. Точки, отвечающие этим анализам, показаны вне соответствующих полей на рис. 18.

В соответствии с кристаллохимическими свойствами атомов при пересчете анализов трехвалентное железо объединялось с алюминием, двухвалентные катионы — с кальцием, обнаруживаемый иногда оитан — с кремнием. Присутствующая в некоторых анализах CO_2 бьединялась с эквивалентным количеством окислов группы Са и отбрасывалась.

1966; Еремеев, 1967; Наседкина, Наседкин, 1967; Zoch, 1915; Kappen, Fischer, 1928; Hewett, 1928; Resegotti, 1929; Gschwind, Brandenberger, 1932; Pagliani, 1948; Majer, 1953; Galli, Gottardi, 1966. Жисмондин (Ж), 12 анализов — Walker, 1962b. Ломонит и β-леонардит (Л), 35 анализов, и α-леонардит (Ле), 2 анализа — Гвахария, 1951; Шкабара, 1951; Ферсман, 1952; Сумин, 1955; Янулова, 1956; Костов, Филизова, 1959; Запорожцева, 1960; Белицкий и др., 1964; Баженов, 1965; Бурьянова, Богданов, 1967; Curlo, 1928; Fagnani, 1948; Coombs, 1952; Koch, 1958; Guidicini, 1959; Lapham, 1963; Fino, Menchetti, 1966. Мезолит (Ме), 17 анализов, и обогащенный натрием мезолит (Na-Me), 3 анализа — Foster, 1965a. Морденит (М), 19 анализов — Шкабара, Штурм, 1940; Гвахария, 1951; Костов, 1960; Маврудчиев и др., 1965; Жданов, Егорова, 1968 Schaller, 1932; Heritsh, 1940. Из доступных анализов морденита исключались не только те, которые не удовлетворяли условиям, указанным в § 1 главы II, но и анализы, пересчет которых приводил к пониженному числу молекул H_2O в элементарной ячейке (≤ 23). В их число попадали анализы морденитов (птилолитов) с повышенным содержанием SiO_2 , имеющиеся в работах Шаллера (Schaller, 1932) и Наседкиной и Наседкина, 1967, отмеченные на графике квадратами. Натролит (Н), 27 анализов — Foster, 1965a. Сколецит (С), 16 анализов — Foster, 1965a. Томсонит (Т) 40 анализов — Foster, 1965b. Филлитит из эффузивов (Ф), 15 анализов, и из осадочных пород (ОФ), 6 анализов — Дир и др., 1966; Wyart, Chatelain, 1938; Hoss, Roy, 1960; Steinfink, 1962; Cermakova et al., 1962; Walker, 1962a; Нау, 1964, 1966. Фожазит (Фо), 4 анализа — Жданов, Егорова, 1968. Шабазит (Ш), 19 анализов, и гершелит с осадочным шабазитом (Г), 6 анализов — Шкабара, 1941; Шкабара, 1951; Ко стов, 1962; Маврудчиев и др., 1965; Дир и др., 1966; Панен и др., 1967; Соколова, 1967; Caglioti, 1927a; Kappen, Fischer, 1928; Hodge-Smith, 1929; Morganté, 1945; Coppola, 1948; Hoss, Roy, 1960; Нау, 1964; Smith, 1964; Gude, Sheppard, 1966. Кружком показан анализ шабазита из Австралии, Виктория, приведенный М. Н. Шкабарой (1951) и взятый им из Гинтце (Hintze, 1897), по соотношению катионов попадающий в промежуточную область между шабазитом и гершелитом. Эрионит (Э), 6 анализов — Белицкий, Букин, 1968; Баташвили, Гвахария, 1968; Staples, Gard, 1959; Sheppard et al., 1965; Нау, 1966. Для вайрахита (В), левина (Ле), эпистимьбита (Эп) и югаваралита (Ю) косыми крестами отмечены идеализированные составы. На чертеже показано также соотношение векторов, отвечающих различным схемам замещения в цеолитах

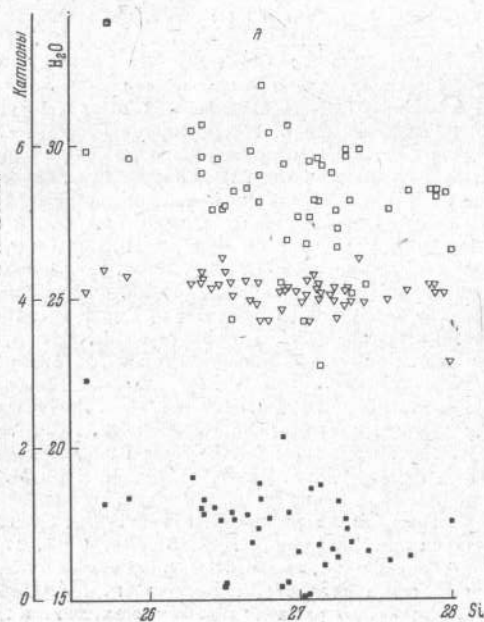
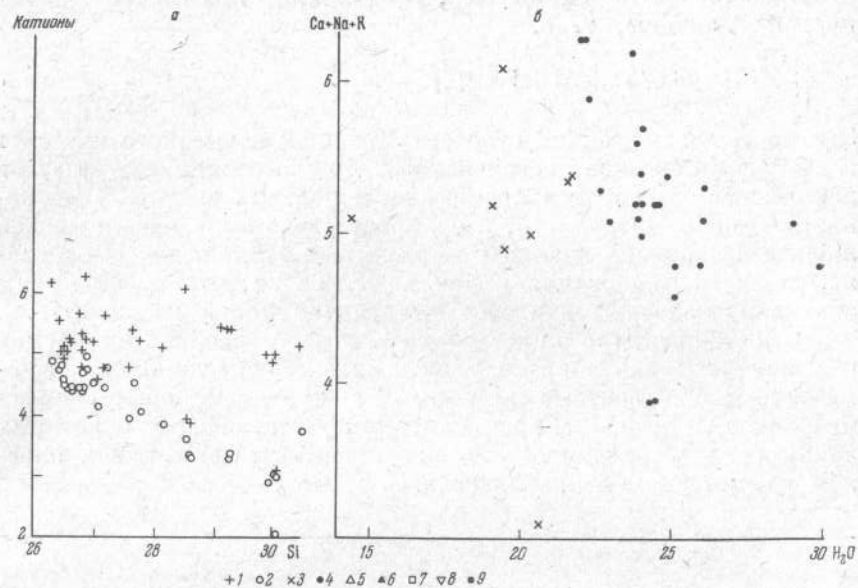


Рис. 19. Составы элементарных ячеек цеолитов

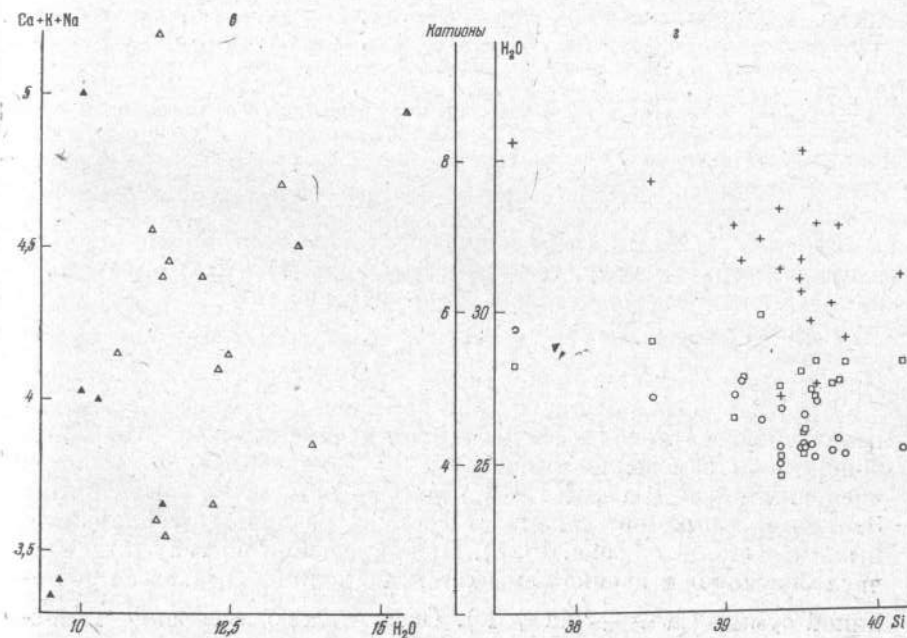
а — число катионов в элементарной ячейке гейландита и клиноптилолита в зависимости от числа атомов Si; б — соотношение числа катионов и молекул H_2O в элементарной ячейке гейландита и клиноптилолита; в — соотношение числа катионов и молекул H_2O в элементарной ячейке филлипсита; г — состав элементарной ячейки морденита ($Si + Al = 48$); д — состав элементарной ячейки десмина ($Si + Al = 86$); 1 — $Ca + Na + K$, 2 — $Ca + 0,5(Na + K)$, 3 — клиноптилолит, 4 — гейландит, 5 — филлипсит из эффузивных пород, 6 — филлипсит из осадочных пород, 7 — H_2O , 8 — Ca , 9 — $Na + K$

Несмотря на изменчивость соотношений компонентов, для обозначения состава цеолитов нередко используются упрощенные формулы, которые отвечают типичному фиксированному набору компонентов в решетке данного минерала. Сопоставление этих формул, приведенных в следующем параграфе, с полями на рис. 18 дает представление о возможных отклонениях реального состава от идеального. Некоторые относительно редкие цеолиты показаны на диаграмме с целью упрощения чертежа лишь в виде идеальных составов.

Реальные составы в пределах полей различных цеолитов могут быть связаны между собой различными схемами замещения. Это прежде всего реакции, идущие по типу ионного обмена между атомами одной и той же или разной валентности. В общем эта схема может быть выражена уравнением



и очевидно, что она действует в направлении, параллельном основанию треугольника. Параллельно двум другим сторонам действуют схемы:



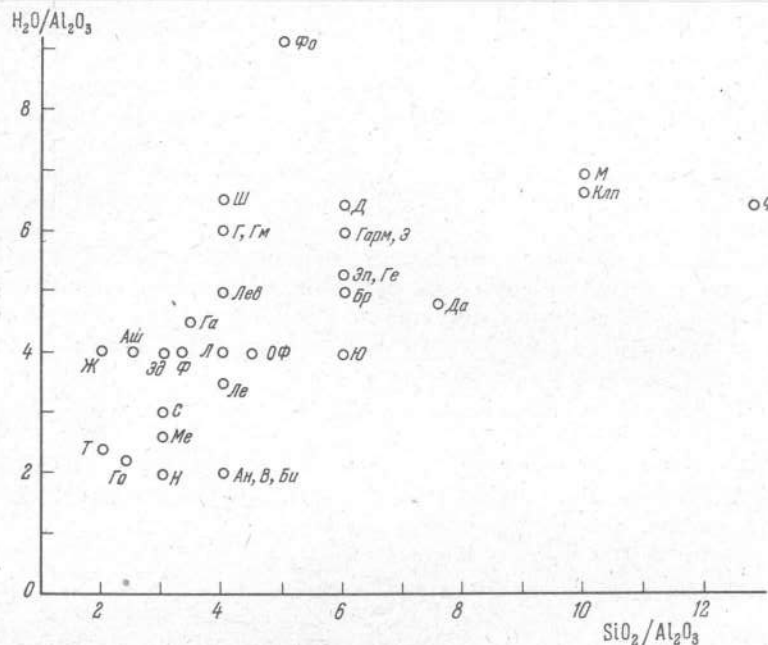


Рис. 20. Корреляция относительных содержаний SiO_2 и H_2O в природных цеолитах

Ан — анальцит, Аш — ашкрофтин, Би — бикитаит, Бр — брүстерит, В — вайранит, Гарм — гармотом, Га — гарронит, Ге — гейландит, Г — гершелит, Гм — гмелинит, Го — гоннардит, Да — дакиардит, Д — десмин, Ж — жисмондин, Клип — клиноптилолит, Л — ломонтит, Ле — леонгардит, Лев — левин, Ме — мезолит, М — морденит, Н — натролит, С — сколецит, Т — томсонит, Фе — феррьерит, Ф — филлипсит (ОФ — филлипсит из осадочных пород), Фс — фсказит, Ш — шабазит, Эд — эдингтонит, Эл — эпистильбит, Э — эрионит, Ю — югаваралит

Реакции (1), (2а) и (2б) изображены в виде векторов на рис. 18, в правом верхнем углу. Сложение векторов (1) и (2а) определяет направление полевошпатового типа замещения



Комбинация этих замещений может привести и к другим схемам.

Действие того или иного типа замещения отражается в изменении числа катионов в элементарной ячейке цеолита. При полевошпатовом замещении независимо от изменения состава общее число катионов ($\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}$) должно оставаться постоянным. Этот тип, например, связывает составы различных гейландитов и клиноптилолитов (рис. 19, а). При замещении по типу (1) общее число катионов в ячейке изменяется, но должна оставаться постоянной сумма $\text{Ca} + \frac{1}{2}(\text{Na} + \text{K})$. Относительно меньшая измен-

чивость этой величины в ячейке морденита позволяет предполагать, что для него характерен именно этот тип (рис. 19, в). При замещении по типу (2а) число одновалентных катионов должно возрастать по мере уменьшения числа атомов кремния в ячейке. Такая тенденция намечается, например, для десмина (рис. 19, д) и т. д.

Обращает на себя внимание, что составы некоторых цеолитов распадаются на диаграмме рис. 18 на обособленные, обогащенные кальцием и обогащенные щелочными элементами группы, промежуточные различия между которыми нехарактерны. Это группы гейландита и клиноптилолита, филлипсита из эффузивов и осадочного филлипсита, шабазита, с одной стороны, и гершелита и осадочного шабазита — с другой. В промежуточную область¹ между последними попадает лишь единственный анализ шабазита. Существенно отстоят от поля ломонтита два анализа обогащенных натрием первичных леонгардитов и от поля мезолита — три анализа обогащенных натрием мезолитов. Возможно, что в некоторых из этих случаев следует различать отдельные изоструктурные минеральные виды, как это предлагалось, например, для гейландита и клиноптилолита (Mason, Sand, 1960). Гершелит также рассматривался как самостоятельный минеральный вид (Mason, 1962). Однако по традиции мы рассматриваем пока эти цеолиты как разновидности по составу.

Содержание воды в различных цеолитах, не показанное на рис. 18, у одного минерального вида колеблется в пределах нескольких молей на ячейку (рис. 19, б—д). Как правило, не удается установить его корреляцию с общим составом минерала. Однако обогащенные щелочными катионами различия содержат меньше воды. Это иллюстрируется примерами составов гейландита — клиноптилолита и филлипсита из эффузивов и осадков (рис. 19, з, д). Несмотря на то, что количество катионов в указанных различиях в общем не возрастает, т. е. не уменьшается доступный для воды объем, количество молей H_2O падает. Здесь проявлен, по-видимому, специфический эффект щелочных катионов, вероятно, в особенности калия, который можно, например, сопоставить с их меньшей гидратацией (Самойлов, 1957). У искусственных цеолитов, о которых речь идет ниже, возможны более существенные колебания состава. Поэтому в них проявляются эффекты уменьшения объема, доступного для гидратации, происходящие при процессах замещения по схемам $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}_2$ (1) и $\text{Si} \rightarrow \text{NaAl}$ (2а) [например, в морденитах (1) и анальцимах (2а)].

Уменьшение содержания воды по мере роста содержания натрия заметно для составов томсонита и эрионита. Этот рост происходит в указанных цеолитах по схеме третьего и первого типа замещений.

Сравнивая составы разных цеолитов, можно заметить, что образование видов, более богатых кремнеземом, связано в общем,

¹ Промежуточные области околтурены на рис. 18 пунктирными линиями.

если не рассматривать реакции ионного обмена, с присоединением воды. В сказанном убеждает график на рис. 20, где показаны соотношения H_2O/Al_2O_3 и SiO_2/Al_2O_3 в идеализированных составах цеолитов. В этом смысле более кремнеземистые цеолиты могут рассматриваться как более оводненные. Однако, поскольку присоединение кремнезема и воды происходит одновременно, указанные реакции не могут вызвать существенного изменения в соотношении количества воды, отнесенного к единице веса цеолита, т. е. в «емкости» цеолита по отношению к воде. Емкость будет значительно возрастать, если образование цеолита связано лишь с преимущественным присоединением воды, не сопровождающимся реакцией с SiO_2 ¹.

§ 2. ПРИРОДНЫЕ ЦЕОЛИТЫ

Описание природных цеолитов дано ниже на основе рассмотренной в предыдущей главе кристаллохимической классификации. Каждой группе предпослана таблица, в которой помещены характеристики ячейки и оптических свойств. Эти данные, если не указаны пределы их изменений, относятся к идеализированным средним формулам цеолитов. Следует иметь в виду, что колебания состава вызывают заметные изменения оптических и других характеристик их кристаллов. В частности, существует связь между увеличением содержания кремнезема в цеолитах и уменьшением показателей преломления и параметров ячейки.

Со строением и составом цеолитов связаны характерные особенности их физических свойств. Для них типичны в большинстве случаев низкая плотность (2,0—2,4), низкая твердость (3,5—5,5), низкие показатели преломления (около 1,5), бесцветность или белая окраска, большие объемы элементарных ячеек. Цеолиты вспучиваются в пламени паяльной трубки — классического инструмента минералогического исследования, отсюда их название (от греческих слов: зео — вскипаю, литос — камень).

При написании этого параграфа использованы наряду с публикациями в периодических изданиях, монографиями и сборниками по цеолитам, данные ряда справочных руководств (Doelter, 1924; Дана, 1937; А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, 1953; Штрунц, 1962; Дир и др., 1966 и др.).

¹ Этот довольно очевидный эффект объясняет то недоумение, которое вызвал у С. П. Жданова и Е. Н. Егоровой (1968) термин «более гидратированный» цеолит, примененный нами ранее (Сендеров, 1965а) к цеолитам, образующимся путем присоединения воды и кремнезема к менее богатым этими компонентами кристаллам. Здесь и в дальнейшем из двух цеолитов более гидратированным будет считаться тот, который образуется из другого путем присоединения H_2O независимо от того, сопряжена ли эта реакция с какими-либо иными реакциями, или нет.

ГРУППА АНАЛЬЦИМА

В этой группе рассматривается лишь два минерала из более обширной структурной группы (включающей также лейцит, $KAlSi_2O_6$; поллуцит, $CsAlSi_2O_6$; визеит, $Ca_2Na[Al_{10}Si_3P_5(H_3)_6O_{48}] \cdot 8H_2O$; кехоит, $Zn_{5,5}Ca_{2,5}[Al_{16}P_{16}(H_3)_{16}O_{96}] \cdot 32H_2O$), удоблетворяющие определению цеолитов, как водусодержащих алюмосиликатов (табл. 1).

Таблица 1. Природные цеолиты группы анальцима

Название	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, А	Оптические свойства	Удельный вес
Анальцим	$Na_{16}[Al_{16}Si_{32}O_{96}] \cdot 16H_2O$	Кубический $a_0 \approx 13,7$	$N = 1,479-1,493$ Изотропный, но часты оптические аномалии	2,22— 2,29
Вайрацит	$Ca_8[Al_{16}Si_{32}O_{96}] \cdot 16H_2O$	Моноклинный $a_0 = 13,69$ $b_0 = 13,63$ $c_0 = 13,56$ $\beta = 90^\circ 30'$	$N_g = 1,502$ $N_p = 1,498$ $N_g - N_p = 0,004$ $2V_{Ng} \approx 90^\circ$ (70—105°)	2,26

Анальцим. Состав природных анальцимов по мольному отношению SiO_2/Al_2O_3 , согласно графику на рис. 14, в, варьирует от 3,0 до 5,6. По последним данным верхний предел указанного отношения поднимается даже до 5,8 (Iijima, Nau, 1968). Образование более богатых кремнеземом разновидностей из более бедных происходит по схеме $NaAl \rightarrow Si$. Саха (Saha, 1959, 1961) установил, что набор компонентов в искусственных анальцимах связан линейной зависимостью с размером ребра a_0 его кубической ячейки. Используя эту зависимость и для естественных образцов, можно проследить изменение состава этого цеолита также в некоторых природных образованиях, хотя присутствие дополнительных компонентов в этом случае может осложнить картину. По данным Кумбса и Веттена (Coombs, Whetten, 1967), кривая, связывающая состав анальцима с размером его элементарной ячейки, несколько отклоняется от линейности (рис. 21).

Анальцимы, которые находят в пустотах эффузивных и пирокластических пород и которые составляют большинство среди проанализированных образцов, использованных для построения графика на рис. 14, в, обнаруживают постоянство состава, и в них указанное отношение равно 4. Для анальцимов, генезис которых

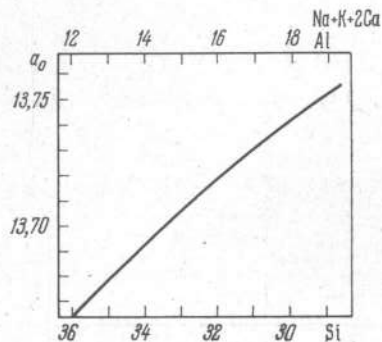


Рис. 21. Зависимость a_0 природного анальцима от его состава (по Coombs, Whetten, 1967)

связан с диагенетическими и метаморфическими преобразованиями осадков, данные химического анализа и размер ячейки указывают, что в них $SiO_2/Al_2O_3 > 4$, а в первичных анальцимах, выступающих иногда в роли породообразующих минералов щелочных интрузивных пород, это отношение ниже 4. Некоторые аутигенные анальцимы, образующиеся в недосыщенных кремнеземом пирокластитах (мелилитовых нефелинитах, щелочных базальтах), также характеризуются отношением $SiO_2/Al_2O_3 < 4$ (Iijima, Nau, 1968).

В анальцимах может содержаться до 4% и более K_2O (Larsen, Vuie, 1938). Подчеркивая индивидуальность таких анальцимов, Г. В. Гвахария (1951) предложил выделить их в разновидность «натрий-калиевый анальцим».

Минерал обычно встречается в виде хорошо образованных тетрагонтриоктаэдров {211}, очень редко — в виде кубов в комбинации с тетрагонтриоктаэдром. Характерны друзы кристаллов в пустотах, зернистые агрегаты и плотные корки.

Нередко анальцим обнаруживает оптическую анизотропию тонко сдвойникованных агрегатов. Эти аномалии связаны с более низкой истинной симметрией кристаллов, чем кубическая, что обусловлено, вероятно, эффектами упорядочения Si и Al и катионов Na в анальциме (Coombs, 1955; Knowles et al., 1965).

Условия образования анальцима весьма разнообразны, чем можно объяснить его широкое распространение в природе. Он может образовываться в интервале условий, начиная от обычных для поверхности Земли до характерных для позднемагматических (гистеромагматических) образований. Так, анальцим является главным породообразующим минералом тешенитов, мончикитов, анальцимовых сиенитов и других пород, например, на территории Грузии (Герасимов, 1931; Белянкин, Петров, 1945), и выделяется в гистеромагматическую стадию их становления или часто мета-

соматически замещает ранее выделившиеся лейцит, нефелин, полевые шпаты. Он отмечен как позднемагматический минерал в фойяитах Ловозерского массива (Волков, 1966), в микродолеритах, связанных с сибирскими траппами (Осипова, 1966).

Анальцим часто — один из главных минералов в щелочных пегматитовых жилах (Кольский полуостров), выделяющийся к концу пегматитового процесса (Власов и др., 1959).

Весьма многочисленны месторождения анальцима в тесной ассоциации с натролитом и другими цеолитами поствулканического гидротермального генезиса (Ферсман, 1952; Гвахария, 1951; Шкабара, 1951; Шашкина, 1958; Андрусенко, 1966; Лазаренко, Сливко, 1961; Рожкова и др., 1962). В указанной ассоциации он заполняет миндалины, выделяется на стенках пустот, образуя жезды и нередко мелкие сетчатые прожилки (Крым — Карадаг; Закавказье — Соганлуг близ Тбилиси, Шагали-Калагеран в Армении, Красный мост на р. Храме, сел. Гвиштиби, около ст. Шорапани; базальты Воьлини; авгитовые порфириды Тимана, сибирские траппы).

Необходимо отметить широкое развитие анальцима как аутигенного минерала многих осадочных и вулканогенно-осадочных пород (Ross, 1928, 1941; Авдусин, 1938; Ренгартен, 1940, 1950; Болдырева, 1953; Колбин, Пимбурская, 1955; Ермолова, 1955; Deffeyes, 1959; Бурьянова, 1960; Кальберг, Левандо, 1963; Нау, 1966). Этот тип месторождений интересен тем, что количество анальцима может достигать в них 50% (как, например, в углистых сланцах Гелати) (Дзоценидзе, Схиртладзе, 1953). Наконец, известно, что анальцим образуется в засоленных щелочных почвах (Нау, 1966).

Вайрацит — кальциевый анальцим. Впервые описан в 1955 г. Стейнером (Steiner, 1955b), выделившим его как новый минерал, и Кумбом (Coombs, 1955), исследовавшим его в дальнейшем. Минерал был найден в Вайракей (Новая Зеландия) в вулканически активной местности.

Хотя Стейнер полагал, что переходные составы между анальцимом и вайрацитом отсутствуют, имеются указания, что таковые, возможно, существуют (Surdam, 1966). В этом случае вайрацит следует рассматривать как кальциевую разновидность анальцима. Изоморфный ряд образуется по схеме $Ca \rightleftharpoons Na_2$.

Вайрацит возникает в вулканогенных породах, развиваясь по стеклу, плагноклазу, заполняя миндалины. Он описан С. И. Набоко (1963) на Камчатке как минерал, который образуется в пирокластической породе под действием термальных вод.

Минерал псевдокубический, образует октаэдры {111} и тетрагонтриоктаэдры {211}, которые являются полисинтетическими сростками моноклиновых индивидов. Бесцветный до белого.

В качестве цеолита иногда рассматривается также поллуцит, в котором частичное вхождение Na в решетку вместо Cs сопро-

вождается появлением воды (Nel, 1944). Состав оводненного пол-
лудита благодаря этому может быть изображен формулой
 $\text{Ca}_{16-x} \text{Na}_x [\text{Al}_{16} \text{Si}_{22} \text{O}_{96}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

ГРУППА НАТРОЛИТА

Вытянутость цепочек из кремнеалюмоокислородных тетраэ-
дров в структуре цеолитов группы натролита обуславливает волок-
нистый и игольчатый облик кристаллических индивидов. Поэто-
му эти цеолиты нередко называют волокнистыми или игольчатыми.
Кристаллы, образуя псевдотетрагональные формы, принадле-
жат на самом деле к низшим группам симметрии — явление мим-
езии. Плоскости, режущие связи между цепочками, соответ-
ствуют плоскостям характерной призматической спайности.

К группе натролита относятся цеолиты, свойства которых
приведены в табл. 2.

Представители этой группы образуют при полном (натролит)
или частичном (сколецит, томсонит) обезвоживании специфиче-
ские фазы — метанатролит, метасколецит, метатомсонит.

Выделение «эпинатролита» и «паранатролита» как особых
разновидностей натролита, по-видимому, ошибочно (Heu, Van-
nister, 1932b; Сендеров, Юхневич, 1964).

Натролит характеризуется очень незначительными отклоне-
ниями от идеального состава (рис. 18). Фостер отметила, что в не-
которых образцах наблюдается дефицит натрия по отношению
к алюминию, который компенсируется, вероятно, вхождением
в решетку ионов гидроксония (Foster, 1965a). Выделяемый ранее
минерал лаубанит, согласно исследованию Штрунца (Strunz,
1957), также оказался натролитом, подвергшимся гидролизу,
в котором около половины ионов натрия замещены водородом
или оксонием.

Для натролита характерны вытянутые по оси с призматические
кристаллы тетрагонального облика, оканчивающиеся пирамидой.
Минерал встречается в виде радиально-лучистых и радиально-
игольчатых агрегатов (в жеодах), образует также монокристал-
лические крупные блоки и халцедоновидные скопления (в пегма-
татах, связанных с нефелиновыми сиенитами). Спайность сред-
няя по (110).

Натролит в тесной парагенетической ассоциации с другими
цеолитами широко встречается в различных генетических усло-
виях. В щелочных основных магматических породах — тешени-
тах, мончикитах, кринанитах он выделяется вслед за анальцимом
на последней стадии формирования породы (тешенитовая форма-
ция Грузии, кринаниты Боргойской впадины в Селингинской
Даурии и др.), почти целиком замещает все ранее выделившиеся
минералы нефелиновых сиенитов Ловозерского массива в долине

Т а б л и ц а 2. Природные цеолиты группы натролита

Название (синонимы; разновидно- сти)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, А	Оптические свойства	Удель- ный вес
Натролит	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ромбиче- ский $a_0 = 18,30$ $b_0 = 18,63$ $c_0 = 6,60$	$N_g = 1,485-1,493$ $N_m = 1,476-1,482$ $N_p = 1,473-1,480$ $N_g - N_p \approx 0,012$ Пл. о. о. (010) $N_g = c; N_p = a; N_m = b$ (+) $2V = 60^\circ$	2,24
Сколецит	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Моноклин- ный $a_0 = 18,52$ $b_0 = 18,99$ $c_0 = 6,55$ $\beta = 90^\circ 39'$	$N_g = 1,517-1,521$ $N_m = 1,516-1,520$ $N_p = 1,507-1,513$ $N_g - N_p \approx 0,007-0,008$ (-) $2V = 36-56^\circ$ Пл. о. о. и $N_g \perp (010)$ $cN_p = 15-18^\circ$	2,27
Мезолит	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16} \cdot [\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}]_3 \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	Моноклин- ный $a_0 = 3 \times 18,9$ $b_0 = 18,48$ $c_0 = 6,55$ $\gamma = 90^\circ$	$N_g = 1,5053$ $N_m = 1,5050$ $N_p = 1,5048$ $N_g - N_p = 0,005$ (+) $2V = 80-90^\circ$ Пл. о. о. (001) $N_m = c; bN_p = 8^\circ$	2,26
Томсонит (компонит; фарозит — обогащен- ная кремне- земом разно- видность)	$\text{Ca}_8\text{Na}_4 \cdot [\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Ромбиче- ский $a_0 = 13,07$ $b_0 = 13,09$ $c_0 = 13,25$	$N_g = 1,518-1,545$ $N_m = 1,513-1,532$ $N_p = 1,497-1,530$ $N_g - N_p = 0,006-0,020$ (+) $2V = 47-75^\circ$ Пл. о. о. (001) $N_m = c$ — удлинение $N_p = a; N_g = b$	2,25— 2,40
Гоннардит	$\text{Na}_6\text{Ca}_2 \cdot [\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Ромбиче- ский $a_0 = 13,35$ $b_0 = 13,35$ $c_0 = 6,65$	$N_g = 1,508-1,502$ $N_p = 1,498-1,506$ $N_g - N_p = 0,002-0,004$ $cN_g - (N_p) = 0$ Удлинение ±; (-) $2V$ очень мал	2,25

Таблица 2 (окончание)

Название (синонимы; разновидности)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки А	Оптические свойства	Удельный вес
Эдингтонит (антидрит, бритиншпат)	$Ba_2 [Al_4Si_8O_{20}] \cdot 8H_2O$	Ромбический $a_0 = 9,60$ $b_0 = 9,60$ $c_0 = 6,54$	$Ng = 1,554$ $Nm = 1,549$ $Np = 1,539$ $Ng - Np = 0,015$ (-) $2V = 49-53^\circ$ Пл. о. о. (010) $Ng = a; Nm = b; Np = c$	2,7— 2,78

р. Коклухтиуай (Сендеров — неопубликованные данные), развивается по нефелину в урритах (Власов и др., 1959), метасоматически замещает плагиоклаз, образуя натролитовые породы в гипербазитах Западного Саяна (Юдин, 1963).

Натролит создает крупные скопления в пегматитах щелочных магм. В этом отношении большого внимания заслуживают месторождения натролита на Кольском полуострове. Согласно данным К. А. Власова, М. В. Кузьменко и Е. М. Еськовой (1959), только в пегматитах горы Карнасурт «крупнопризматический натролит образует огромные блоки, измеряемые десятками кубометров, или слагает целые зоны, измеряемые сотнями кубических метров».

Наиболее часто натролит с анальцитом и другими цеолитами образует жеоды, миндалины и мелкие прожилки в разновозрастных вулканических и вулканогенно-осадочных толщах, выделяясь в поствулканическую (гидротермальную) стадию минералообразования. Необходимо отметить, что на примере грузинских месторождений этого типа, как правило, четко устанавливается приуроченность щелочных цеолитов (в частности, натролита и анальцита) к богатым щелочами излияниям островного типа при полном отсутствии их, как правило, в вулканогенных образованиях геосинклинального типа, богатых щелочноземельными компонентами (Дзоценидзе, 1948).

Примеры такого типа месторождений многочисленны: Исландия, Чехословакия, Лигурия (Италия), Столовые горы, Колорадо (США), Новая Шотландия (Канада) и ряд других. Из месторождений СССР этого типа следует отметить Карадаг (Крым) и другие, описанные в свое время А. Е. Ферсманом (Ферсман, 1952), а позднее М. Н. Шкабара (1940а, б; 1951), Кузнецкий Алатау, ряд месторождений в Грузинской ССР (Гвахария, 1929, 1951, 1953), в Закарпатье (Шашкина, 1958), месторождения в сибирских интрузивных траппах (Андрусенко, 1965; Еремеев, 1967).

Натролит встречается в измененных вулканогенных породах как продукт замещения плагиоклазов, причем в таких случаях он находится вместе с цеолитами кальция, которые в свою очередь образованы за счет анортитовой составной плагиоклаза (Смирнов, 1924), развивается в гипергенных условиях по нефелину (Дорфман, 1958), образуя, часто вместе с гидроокислами алюминия, так называемый шпреуштейн.

Натролит может, по-видимому, образовываться в результате подводного изменения вулканогенных пород (Нау, 1966).

Сколецит и мезолит. Ранее предполагалось, что сколецит и натролит образуют изоморфный ряд, одним из промежуточных членов которого является мезолит. Однако впоследствии представление об изоморфизме между натролитом и сколецитом было отвергнуто (Heu, Bannister, 1933b). Мезолит рассматривается в настоящее время как самостоятельный минеральный вид, в котором отношение натролитовой составляющей со сколецитовой остается близким к 1 : 2.

Несмотря на самостоятельность мезолита как вполне определенного минерала, его тесное сонахождение со сколецитом позволяет эти два минерала рассмотреть совместно. Мезолит и в особенности сколецит характеризуются весьма несущественными колебаниями состава. Для мезолита, как и для натролита, отмечается дефицит натрия в отдельных образцах, который может компенсироваться вхождением гидроксония. Кроме того, Фостер (Foster, 1965а) отметила, что 3 из 20 анализов мезолита составляют обособленную группу обогащенных натрием мезолитов. Эта группа располагается в поле гоннардита и не связана переходными разностями с полем обычного мезолита.

Оба цеолита образуют игольчатые кристаллы, радиально-лучистые сростки, а мезолит, кроме того, очень редко — и листовато-таблитчатые скопления. Они встречаются в вулканогенных породах, выстилая пустоты, и являются минералами наиболее ранних генераций. Спайность по (110) средняя.

Тесный парагенезис этих двух минералов проявляется весьма ярко, даже при росте кристаллов. Очень часто в одном как бы неделимом кристалле основание представлено мутно-белым мезолитом, а концы — бесцветным сколецитом с резкой границей между ними (Гвахария, 1951).

Г. В. Гвахария указывает, что мезолит и сколецит — обычные минералы месторождения в окрестностях Тбилиси (Соганлуг), а также в ряде других месторождений Грузии. Они описаны из миндалин вулканогенных отложений верхнего мела около Красного моста через р. Храми, около перевала Цхра-Цхаро, из ущелья Уравели и др. Помимо отмеченных поствулканических образований, сколецит часто, а мезолит реже замещают плагиоклазы в тешенитах Никорцминда.

Необходимо особо остановиться на так называемых «сколеци-

татах», выделенных В. П. Петровым в Аджарии, в районе Хуло (Петров, 1935). Основную массу этой группы жильных пород составляет сколецит. В него включены остальные минералы (роговая обманка, магнетит и, редко, остатки плагиоклаза). Сколецит составляет 55,4% породы. По сути дела эти породы представляют цеолитизированные кератофиры. Сколецит наблюдался в районе Дашкесанского металлогенического поля (Яхонтова, 1950), в мраморизованных известняках приконтактной полосы в Чаткала (Средняя Азия; Еникеев, 1952). Этот минерал отмечен также в юрских осадочных отложениях Верхоянья (Запорожцева и др., 1963).

Томсонит характеризуется переменным составом (рис. 18). Винчелл (Winchell, 1925) пришел к заключению, что разности томсонита связаны схемой замещения плагиоклазового типа: $\text{CaAl} \rightleftharpoons \text{NaSi}$. Это подтвердили Хей и Баннистер (Heu, Bannister, 1932a), указав, однако, что некоторую роль играет также реакция $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2$. Замещение плагиоклазового типа приводит к относительно обогащенным разностям томсонита, для которых использовалось обозначение фарозлит. Фостер, опубликовавшая результаты сопоставления составов разных представителей натролитовой группы (Foster, 1965b), нашла, что обе схемы замещения кальция действуют одновременно, приводя к обогащенным натрием томсонитам. Продолжение этого двойного замещения приводит в область составов гоннардитов. Интервал составов томсонита может быть выражен формулой: $\text{Na}_{1,0-1,6}\text{Ca}_{2,0-1,6}\text{Al}_{5,0-4,8}\text{Si}_{5,0-5,2}\text{O}_{20} \cdot (6,0-5,6)\text{H}_2\text{O}$. Эта формула подчеркивает четкую взаимосвязимость в томсоните: уменьшение содержания воды при увеличении количества натрия.

Отдельные разности томсонитов могут содержать свыше 1% K_2O и свыше 2% BaO , что позволяет выделить их как разности «калиевых» и «бариевых» томсонитов (Гвахария, 1951). В связи с гидротермальными прожилками и пегматитами в сиенитах описан «стронциевый» томсонит (Ефимов и др., 1966), в котором количество SrO может достигать почти 10 вес. %.

Обычно томсонит образует радиально-лучистые скопления в миндалинах и жеодах, среди вулканогенных пород. Облик кристаллов призматический, столбчатый.

Характеризуется совершенной спайностью по (100), менее совершенной по (010).

Томсонит возникает в наиболее позднюю стадию поствулканического гидротермального процесса, на что указывает разбор многочисленных цеолитовых ассоциаций, в которых он по времени выделения является последним или одним из последних минералов (месторождения Грузии, Крыма, Нижней Тунгуски, Закарпатья).

Встречен в связи с щелочными породами в Ловозёрском массиве, где он выполняет мларолитовые пустоты в натролите (пегмати-

товом). Реже отмечается замещение томсонитом нефелина и содалита.

Обычный минерал в тешенитовой формации Грузии, в различных месторождениях которой его количество колеблется от 3 до 9%. В южной периферии Курсебского тешенитового массива томсонит совместно с натролитом составляет 16,5% породы. В отмеченной формации (тешениты, мончикиты, тешенит-аплиты и др.) томсонит развивается, замещая основные плагиоклазы пород.

Встречается в осадках как аутигенный минерал (Ильинская, 1960; Копорулин, 1961, 1962) и образуется при процессах выветривания (Дорфман, 1958).

Гоннардит, по своим рентгенографическим данным весьма близкий томсониту и натролиту (Meixner et al., 1956), и эдингтонит, который, кроме бария, может содержать также некоторое количество кальция, — редкие цеолиты. Они найдены совместно с остальными цеолитами группы натролита и группы филлипсита и другими поствулканическими гидротермалитами. Гоннардит отмечен в связи с сибирскими трапями (Андрусенко, 1965). Вместе с томсонитом гоннардит описан в диагенетически измененных вулканогенных осадках (Hay, 1966).

Составы гоннардитов $(\text{Na}_{1,6-3,4}\text{Ca}_{1,6-0,4}\text{Al}_{4,8-4,2}\text{Si}_{5,2-5,8}\text{O}_{20} \cdot (5,6-4,4)\text{H}_2\text{O})$ связаны с составами томсонитов уже упомянутой схемой двойного замещения: $\text{CaAl} \rightleftharpoons \text{NaSi}$, $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2$. Дальнейшее осуществление этого процесса должно привести к составу натролита, однако непрерывный переход между гоннардитом и натролитом отсутствует.

Иногда вместе с группой волокнистых цеолитов рассматривают минералы маунтинит, $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{80} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, и родзит, $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_8\text{Si}_{16}\text{O}_{40} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (Gard, Taylor, 1957). Однако они не подходят под определение цеолитов.

ГРУППА ФИЛЛИПСИТА

К этой группе относятся изоструктурные филлипсит и гармотом, а также родственные им по строению жисмондин, гарронит и, вероятно, югаваралит (Smith, Rinaldi, 1962). Для филлипсита, гармотома и жисмондина известны (как и для цеолитов группы натролита) метаформы фиксированного состава, образующиеся при частичном обезвоживании (Hoss, Roy, 1960). В табл. 3 сведены основные данные по этой группе цеолитов.

Филлипсит — цеолит изменчивого состава. Разности, связанные с пустотами в эффузивах, образуют обособленную от разностей, возникающих в условиях диагенетических преобразований вулканогенно-осадочных пород, группу (рис. 18). Вторая группа характеризуется повышенным содержанием кремнезема и катионов

Таблица 3. Природные цеолиты группы филлипсита

Название (синонимы; разновидности)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, А	Оптические свойства.	Удельный вес
Филлипсит (христианит)	$(K, Na)_2Ca_2 \cdot [Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 12H_2O$	Моноклинный $a_0 = 10,02$ $b_0 = 14,28$ $c_0 = 4$ $\beta = 125^\circ 40'$	$Ng = 1,486-1,514$ $Nm = 1,484-1,509$ $Np = 1,483-1,504$ $Ng - Np = 0,005$ (+) $2V = 60-80^\circ$ Пл. о. о. \perp (010) $cNg = 10-30^\circ$	2,2—2,0
	$(K, Na)_5 \cdot [Al_5Si_{11}O_{32}] \cdot 10H_2O^*$	Ромбический $a_0 = 9,96$ $b_0 = 14,25$ $c_0 = 14,25$	$Nm = 1,490-1,438^{**}$ (для филлипситов в осадочных породах при) $Si/Al = 2,2-3,4$	
Гармотом (адреолит, эренит; уэллсит — разновидность, обогащенная калием и кальцием)	$Ba_2 [Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 12H_2O$	Моноклинный $a_0 = 9,87$ $b_0 = 14,14$ $c_0 = 8,72$ $\beta = 124^\circ 50'$	$Ng = 1,508-1,514$ $Nm = 1,505-1,509$ $Np = 1,503-1,508$ $Ng - Np \approx 0,005$ (+) $2V \approx 80^\circ$ Пл. о. о. \perp (010) $cNg = 62^\circ$	2,44—2,50
Жисмондин (абразит, жисмондит)	$Ca_4 [Al_8Si_8O_{32}] \cdot 16H_2O$	Моноклинный $a_0 = 10,02$ $b_0 = 10,62$ $c_0 = 9,84$ $\beta = 92^\circ 24'$	$Ng = 1,548$ $Nm = 1,540$ $Np = 1,531$ $Ng - Np = 0,018$ (-) $2V = 82-86^\circ$ Пл. о. о. \perp (010) $Ng \perp$ (100)	2,27
Гарронит	$NaCa_{3,5} \cdot [Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 13,5H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 10,01$ $c_0 = 9,87$	$Ne = 1,509-1,502$ $No = 1,512-1,500$ $Ne - No = 0,001-0,004$ Опт. знак — или +	2,13—2,17
Югаваралит	$Ca_2 [Al_4Si_{12}O_{32}] \cdot 8H_2O$	Моноклинный $a_0 = 6,73$ $b_0 = 13,95$ $c_0 = 10,03$ $\beta = 111^\circ 30'$	$Ng = 1,504$ $Nm = 1,497$ $Np = 1,495$ (-) $2V \approx 56-89^\circ$ Погасание \perp , удлинение —	2,20

* Филлипсит из глубоководных осадков в Тихом океане (Steinfink, 1962).

** По данным Хая (Hay, 1966).

щелочных элементов. Самое низкое отношение SiO_2/Al_2O_3 (рис. 14, ж) в филлипситах равно примерно 2,6 (Čermáková et al., 1962). В «псевдофиллипсите», описанном Каглиоти (Caglioti, 1927b), отнесение которого к этому минеральному виду сомнительно, оно еще ниже ($\sim 2,4$). Наивысшая величина указанного отношения ($\sim 6,8$) у филлипситов из риолитовых туфов (Hay, 1964). Среди аутигенных филлипситов меньше всего содержится кремнезема ($SiO_2/Al_2O_3 \approx 4,4$) в образце из тихоокеанских глубоководных осадков (Steinfink, 1962). Среди катионов щелочных металлов калий, как правило, преобладает над натрием, хотя в отдельных образцах соотношения обратные.

Для филлипсита характерны двойники и четверники прорастания ромбического или тетрагонального облика. Часто двойники и четверники в свою очередь сдвойникованы в крестообразные формы. Нередко образуют сферолиты.

Бесцветный, белый, желтоватый, розовый. Блеск стеклянный, ясная спайность по (001) и (010).

Образуется в мицелинах и более крупных пустотах эффузивных пород главным образом щелочного состава (лейцитовые базальты, фонолиты и др.) — Монте-Сомма (Везувий), Исландия. Встречается в Крыму, на Кавказе, в Красноярском крае. Все указанные месторождения СССР, судя по описанию, связаны с эффузивными породами основного состава.

Чрезвычайно интересно присутствие филлипсита в пеллагических осадках Тихого океана, на что было обращено внимание еще в 1891 г. (Murray, Renard, 1891). По-видимому, образование филлипсита в океанических глубинах связано с гальмиролитическим разложением вулканических пеплов щелочного состава. Широкое распространение филлипсита в осадочных породах отмечал Хай (Hay, 1966).

Гармотом — бариевый цеолит. Различают разновидность — уэллсит, представляющий собой гармотом, обогащенный калием и кальцием. По мнению Хосс и Роя (Hoss, Roy, 1960), растворимость гармотома и существенно кальциевого филлипсита в обогащенной щелочами разности этого структурного типа может быть непрерывной. Таким образом, уэллсит можно рассматривать как промежуточный член изоморфного ряда филлипсит — гармотом. Значения констант решетки уэллсита лежат между значениями констант решетки филлипсита и гармотома. Однако растворимость бариевых и кальциевых конечных членов друг в друге ограничена.

Гармотом образует вытянутые, как и у филлипсита, по оси a псевдотетрагональные крестообразные четверники прорастания. Встречается нередко в виде сферолитов. Спайность ясная по (010) и менее совершенная по (001).

Этот цеолит образуется в пустотах эффузивных пород (см., например, Костов, 1962). Встречается в гидротермальных рудных жилах (Андреасберг, Гарц) совместно с галенитом, сфалеритом

и кварцем, в Конгсбергском серебряном месторождении (Норвегия) и т. д.

Уэллсит из Курцов (Крым), согласно А. Е. Ферсману, встречается в миндалинах мелафиров основного состава. Поствулканический, гидротермальный минерал, которому сопутствуют другие цеолиты, пренит, хлориты, кальцит и кварц.

Жисмондин всегда содержит незначительное количество К и Na (рис. 18), хотя идеальная формула не отражает содержания этих элементов. Составы связаны схемами замещения $\text{CaAl} \rightleftharpoons (\text{Na}, \text{K})\text{Si}$, $\text{Ca} \rightleftharpoons (\text{K}, \text{Na})_2$ (Walker, 1962b). Находится в основных эффузивах.

Гарронит — кальциево-натриевый цеолит, весьма редкий. Недавно описан Уолкером (Walker, 1962a) из оливиновых базальтов Ирландии и Исландии, где он заполняет миндалины в виде шаровых агрегатов из тонких призматических кристаллов.

Югаваралит — редкий цеолит, образуется в андезитах под действием горячих источников (Sakurai, Hayashi, 1952). Состав и параметры ячейки приведены в табл. 3 по уточненным данным Сэки и Харамура (1966) и с учетом данных Баррера и Маршала (Barrer, Marshall, 1965).

ГРУППА ЛОМОНТИТА

К этой группе относим ломонтит вместе с его частично дегидратированной разновидью леонгардитом (табл. 4).

Ломонтит — цеолит сравнительно постоянного состава, хотя обычно содержит некоторое количество щелочных элементов. Преимущественный тип замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}_2, \text{K}_2$. При вхождении щелочных элементов в решетку количество молекул воды в ней уменьшается. Такой ломонтит с пониженным содержанием воды и повышенным содержанием щелочных элементов, кристаллизующийся непосредственно из минералообразующих растворов, А. Е. Ферсман (1952, стр. 567—593) выделил как **первичный леонгардит**. Два анализа крымских первичных леонгардитов, приведенные А. Е. Ферсманом, образуют обособленную от остальных ломонтигов и леонгардитов группу на диаграмме составов цеолитов (рис. 18).

В условиях земной поверхности ломонтит также теряет часть воды. Эту его разность А. Е. Ферсман назвал **вторичным леонгардитом**. Первичный и вторичный леонгардиты обозначаются также как α - и β -леонгардиты.

Превращаясь в леонгардит, ломонтит рассыпается в труху. Изменения претерпевают и его рентгенографические и оптические характеристики (Coombs, 1952; Белицкий, Букин, 1966).

Переход друг в друга этих двух минералов — легко обрати-

Таблица 4. Рентгенографические и оптические характеристики ломонтита и леонгардита

Название	Состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, А	Оптические свойства	Удельный вес
Ломонтит (эллагит — разновидность, обогащенная железом и марганцем)	$\text{Ca}_4 [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Моноклинный $a_0 = 14,90$ $b_0 = 13,17$ $c_0 = 7,55$ $\beta = 111^\circ 30'$	$N_g = 1,513-1,525$ $N_m = 1,515-1,524$ $N_p = 1,505-1,515$ $N_g - N_p \approx 0,010$ (-) $2V = 25-50^\circ$ Пл. о. о. (010) $cNg = 8-30^\circ$	2,2— 2,3
Леонгардит	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_4 \cdot [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$a_0 = 14,75$ $b_0 = 13,10$ $c_0 = 7,55$ $\beta = 112^\circ 0'$	$N_g = 1,514-1,518$ $N_m = 1,512-1,517$ $N_p = 1,502-1,507$ $N_g - N_p \approx 0,010$ (-) $2V = 20-45^\circ$ $cNg = 8-44^\circ$	

мый процесс. Хранение ломонтита на воздухе приводит к его превращению в леонгардит, но смоченное водой зерно леонгардита, как это видно под микроскопом, быстро образует по краям зону с оптическими свойствами, характерными для ломонтита (Яхонтова, 1950). Неравномерность изменения параметров решетки по разным направлениям при дегидратации объясняет, по-видимому, разрушение ломонтита, наблюдающееся при переходе его в леонгардит.

Ломонтит довольно широко распространен в виде столбчатых и радиально-лучистых агрегатов. Отдельные кристаллы имеют призматический или изометрический облик. Части корки и налеты. Совершенная спайность по (010) и (110). Бесцветный, белый, желтоватый, коричневый (эллагит). Это один из наиболее широко распространенных цеолитов. Он и его разновидности образуются в самых различных условиях.

Ломонтит поствулканический заполняет миндалины, жеоды и поры в изверженных породах в гидротермальную стадию их становления. Ломонтит такого генезиса, как правило, среди цеолитов наиболее ранний. Примерами образований ломонтигов подобного типа могут служить большинство его проявлений в Закавказье, Крыму, на Нижней Тунгуске, в Забайкалье, Закарпатье, Столовых горах, Чехословакии, Италии, Исландии,

Таблица 5. Природные цеолиты группы морденита

Название (синонимы)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптические свойства	Удельный вес
Морденит (птилолит, флокит, ардуит)	$\text{Ca}_2(\text{Na}, \text{K})_4 \cdot [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	Ромбический $a_0 = 18,13$ $b_0 = 20,49$ $c_0 = 7,52$	$N_g = 1,477-1,487$ $N_m = 1,475-1,485$ $N_p = 1,471-1,483$ $N_g - N_p = 0,005-0,002$ Пл. о. о. (100) (-) $2V = 76-104^\circ$ $N_p = c$; $N_m = a$; $N_g = b$ (псевдоромбический $cN_p \approx 5^\circ$)	2,08— 2,15
Дакиардит (дакиардит)	$(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K})_5 \cdot [\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Моноклинный $a_0 = 18,685$ $b_0 = 10,26$ $c_0 = 7,495$ $\gamma = 107^\circ 54'$	$N_g = 1,499$ $N_m = 1,496$ $N_p = 1,494$ $N_g - N_p = 0,005$ (+) $2V = 73^\circ$ $bN_g = 38^\circ$ $N_p = c$	2,16
Феррьерит	$\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2 \cdot [\text{Al}_{5,5}\text{Si}_{30,5}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Ромбический $a_0 = 19,16$ $b_0 = 14,13$ $c_0 = 7,49$	$N_g = 1,482$ $N_m = 1,479$ $N_p = 1,478$ $N_g - N_p = 0,004$ (+) $2V = 50^\circ$ $N_g = c$	2,15
Эпистильбит (монофан)	$\text{Ca}_6[\text{Al}_{12}\text{Si}_{36}\text{O}_{96}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Моноклинный (Псевдоромбическая ячейка) $a_0 = 14,80$ $b_0 = 17,73$ $c_0 = 10,21$ $\beta = 90^\circ 35'$ (Также моноклинная ячейка) $a_0 = 8,92$ $b_0 = 17,73$ $c_0 = 10,21$ $\beta = 124^\circ 20'$	$N_g = 1,497-1,519$ $N_m = 1,497-1,515$ $N_p = 1,485-1,505$ $N_g - N_p \approx 0,012$ Пл. о. о. (010) (-) $2V \approx 44^\circ$ $cN_g \approx 10^\circ$	2,2

Болгарии и др. В активных термальных областях на Камчатке (Набоко, 1963) ломонтит широко распространен как вторичный цемент в агломератовых туфах и туфобрекчиях. Аналогичные находки ломонтита известны в Новой Зеландии и Исландии (Coombs et al., 1959; Sigvaldason, 1963).

Месторождения ломонтита наблюдаются в контактах основной магмы преимущественно с известняками, как, например, месторождение Чешмеджи в Крыму (Ферсман, 1952), месторождение Чаткала в Средней Азии (Еникеев, 1952). Отмечен также в связи с рудными проявлениями контактово-метасоматических месторождений (Яхонтова, 1950; Сумин, 1955; Чистяков, 1963) и околорудными изменениями (Баженов, 1962).

Ломонтит и его разновидности развиваются в результате гидротермального и экзогенного замещения основных плагиоклазов изверженных и метаморфических пород.

Минерал встречается среди различных по возрасту и составу осадочных пород. За последнее время, только на территории СССР (на севере Якутии, в Туве, Забайкалье, на Северном Кавказе) описано большое количество подобных месторождений среди песчаников, конгломератов, угленосных отложений самого различного возраста (Ренгарген, 1950; Бурьянова, 1956; Казенкина, 1959; Запорожцева, 1960; Копорулин, 1961, 1962; Запорожцева и др., 1963; Бурьянова, Богданов, 1967). В ряде случаев, например среди отложений севера Якутии, ломонтит имеет широкое региональное распространение.

ГРУППА МОРДЕНИТА

К этой группе мы относим довольно распространенный морденит и несколько более редких цеолитов, свойства которых перечислены в табл. 5.

Морденит (птилолит). Первоначально предполагалось, что эти названия используются для различающихся минеральных видов. Так, например, Шаллер (Schaller, 1932) считал, что к мордениту относится псевдоромбический, моноклинный или триклинный минерал, с небольшим углом погасания ($\sim 5^\circ$), в котором отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 9$, а к птилолиту — ромбический минерал с прямым погасанием и величиной указанного отношения 10. Однако после того как была показана рентгенографическая идентичность обоих цеолитов (Hey, Bannister, 1934), оба обозначения стали использоваться как синонимы (Waymouth et al., 1938; Davis, 1958). Под названием морденит Дана (Dana, 1892) описал также цеолит (отличающийся по кристаллографическим характеристикам от птилолита), который, как выяснилось позднее, является клиноптилолитом, — богатым кремнеземом гейландитом. Эта ошибка нашла свое отражение в отечественной литературе, где клинопти-

Таблица 5 (окончание)

Название (синонимы)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, А	Оптические свойства	Удельный вес
Бикитаит	$\text{Li}_2 [\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинный $a_0 = 8,61$ $b_0 = 4,96$ $c_0 = 7,61$ $\beta = 114^\circ 26'$	$N_g = 1,523$ $N_m = 1,521$ $N_p = 1,510$ $cN_p = 28^\circ$ $N_g = b$ $(-) 2V = 45^\circ$	2,3

лолит в осадках идентифицировался как морденит (Ренгартен, 1945; Бушинский, 1950; Васильев, 1954; Васильев и др., 1956). После применения рентгенографического анализа это недоразумение было исправлено (Шуменко, 1962; Бутузова, 1964а).

Морденит — наиболее обогащенный кремнеземом цеолит. Для большинства образцов отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ колеблется в пределах 9—10 (рис. 14, е). Самое низкое отношение ($\sim 7,5$) в мордените из Фотиново, Болгария (Костов, 1960). Шаллер привел два анализа птилолита, в которых указанное отношение возрастает до 14,3 и 18,5. В. В. Наседкин и В. Х. Наседкина (1967) — анализ морденита с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,6$. Несмотря на то, что при пересчете этих трех анализов выполняются требования: $99,5\% \leq \Sigma \leq 101\%$

и $\left| \frac{O_{\text{каркаса}}}{2} - (\text{Si} + \text{Al}) \right| \leq \frac{O_{\text{каркаса}}}{2 \cdot 100}$, они отброшены, так как приводят к заниженным значениям чисел молекул воды в ячейке. Эти числа составляют соответственно 23, 18 и 21, что свидетельствует о вероятном загрязнении образцов минералами кремнезема (обычный парагенезис). Отброшены также другие анализы морденита, пересчет которых приводит к меньшему, чем 23, числу молей H_2O в ячейке. Большинство составов морденита связано схемой замещения $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2, \text{K}_2$. Об этом свидетельствует относительно меньший разброс величины $\text{Ca} + (\text{Na} + \text{K})/2$ в ячейке по сравнению с общим числом катионов в ней: $\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}$ (рис. 19, з). Натрий более характерен, чем калий.

Морденит нередко встречается в виде шаровидных и гроздьевидных агрегатов радиально-лучистого и волокнистого строения. Часто его тонкоигльчатые сростки образуют в пустотах эффузивных пород пушистые ватообразные массы. Бесцветен, чаще белого цвета, иногда с бледно-розовым и желтоватым оттенком. Кристаллы имеют стеклянный блеск, пушистые и волокнистые массы — шелковый. Призматическая спайность по (100) и (010), как и в случае натролита, связана с наличием в структуре цепочек.

Морденит находится совместно с другими цеолитами, халцедоном, кварцем и кальцитом, причем обычно выделяется последним.

Наиболее богатые месторождения морденита в СССР связаны с траппами Сибирской платформы. В бассейне р. Нижней Тунгуски (Шкабара, Штурм, 1940; Киевленко, 1959; Андрусенко, 1965) базальты образуют покровы типа пористого мандельштейна или шаровых лав. В результате поствулканической гидротермальной деятельности пустоты, межшаровые пространства, жилы в трещиноватых участках оказались заполненными многочисленными минералами, среди которых весьма характерен морденит. Он был встречен также в среднеэоценовых лавах в районе Ахалцихе совместно с другими цеолитами (Г. В. Гвахария, Т. В. Батиашвили — устное сообщение). А. Е. Ферсман указывает на наличие среди изверженных пород птилолита в Крыму (Карадаг), верховьях р. Кольчан (Дальний Восток).

Хотя описанный под названием «морденит», широко распространенный в осадочных породах СССР цеолит относится к гейландиту — клиноптилолиту, имеются тем не менее действительные случаи находок диагенетического морденита (Moiola, 1964; Sudo et al., 1962).

Дакиардит. Весьма редкий цеолит из гранитных турмалиновых пегматитов Сан-Пиеро на острове Эльба (Bonatti, Gottardi, 1960; Gottardi, Meier, 1963; Galli, 1965). Образует мелкие двойниковые бесцветные кристаллы. Обладает, как и морденит, совершенной спайностью по (100) и (010).

Феррьерит — редкий, содержащий в своем составе магний цеолит. Образует сферические радиально-лучистые агрегаты, таблитчатые и игльчатые массы, включенные в халцедон. Последние находятся в пустотах базальта камлужской вулканической группы в Британской Колумбии (Канада). В андезитах восточных Родоп в Болгарии найден существенно кальциевый феррьерит (Kirgov, Filizova, 1966), в котором содержится около 3% CaO ; Ca замещает здесь Na по схеме $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Na}_2$. Бесцветный, белый, совершенная спайность по (100).

Эпистильбит. Реальный состав эпистильбита, по данным Кумбса с соавторами (Coombs et al., 1959), меняется в пределах от $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_{5,7} [\text{Al}_{11,4}\text{Si}_{36,6}\text{O}_{96}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ до $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_7 [\text{Al}_{14}\text{Si}_{34}\text{O}_{96}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$. Кальций постоянно преобладает среди катионов. Эпистильбит по соотношению всех компонентов очень близок к гейландиту, описываемому ниже, и может рассматриваться как его полиморфная разновидность. Призматические кристаллы встречаются обычно в виде радиально-сферических агрегатов. Иногда образует крестообразные двойники прорастания. Совершенная спайность по (010). Встречен, например, в пустотах базальтов на Гавайских островах совместно с другими кальциевыми цеолитами (Dunham, 1933).

Бикитаит — отмечен в обогащенных литием пегматитах (Hurlbut, 1957).

ГРУППА ГЕЙЛАНДИТА

В табл. 6 сведены основные свойства минералов этой группы. С особенностями построения каркаса цеолитов этой группы из слоистых элементов связаны характерные черты их кристаллического облика и поведения. Для всех них характерна совершенная спайность по (010), пластинчатые формы, заметное сжатие при обезвоживании в направлении, перпендикулярном к слоям.

Гейландит и клиноптилолит. Области составов этих двух изоструктурных и рентгенографически тождественных цеолитов разделяются на диаграмме составов (рис. 18) в первую очередь по соотношению катионов. Гейландит — существенно кальциевый цеолит с подчиненным количеством Na и K; в клиноптилолите преобладают щелочные катионы, иногда преимущественно калий. Отмечается более низкое содержание воды в элементарной ячейке клиноптилолита по сравнению с ячейкой гейландита, несмотря на то, что количество катионов в первой во всяком случае не выше (рис. 19, а, б). К полю гейландита примыкают точки двух анализов, которые хотя и удовлетворяют требованиям, предъявленным к анализам при пересчете, но не включены в это поле: анализа клиноптилолита из Никопольского района (Бутузова, 1964а) и анализа гейландита из Карадага (Чирвинский, Орлов, 1913). По составу катионов они относятся к гейландиту, а по содержанию воды (~20 H₂O в э. я.) — к клиноптилолиту, и не исключено, что они представляют загрязненные кремнеземом гейландиты. Некоторые другие анализы «клиноптилолитов», приведенные Бутузовой (1964а), по соотношению компонентов попадают в поле гейландита.

Составы гейландита и клиноптилолита в общем связаны между собой схемой замещения CaAl ⇌ (K, Na)Si. Это отражает относительно большее постоянство величины Ca + Na + K в их ячейках по сравнению с величиной Ca + (Na + K)/2 (рис. 19, а). Пограничные составы гейландита и клиноптилолита имеют соотношение SiO₂/Al₂O₃ ≈ 8. Гейландит может содержать примерно до 2,5% SrO и 1% BaO (Гвахария, 1951).

Отсутствие промежуточных членов между составами гейландита и клиноптилолита, по мнению некоторых авторов (Mason, Sand, 1960; Mumpton, 1960), дает основание рассматривать последний как самостоятельный минеральный вид. Однако традиционно, после работы Хей и Баннистера (Heу, Bannister, 1934), установивших структурную идентичность обоих этих минералов, он рассматривается как богатая SiO₂ разновидность гейландита.

Гейландит образует таблитчатые кристаллы псевдоромбического и псевдотетрагонального облика. Обычно в виде друз таблитчатых и листоватых агрегатов выстилает стенки пустот различных размеров. Бесцветный, белый, очень часто желтоватый, мяскокрасный. Совершенная спайность по (010), на плоскостях спайности сильный перламутровый блеск.

Таблица 6. Природные цеолиты группы гейландита

Название (синонимы; разновидности)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптические свойства	Удельный вес
Гейландит	Ca ₄ Na · [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] · 24H ₂ O	Моноклинный a ₀ = 17,71 b ₀ = 17,84 c ₀ = 7,46 β = 116°20'	Ng = 1,501—1,505 Nm = 1,497—1,501 Np = 1,496—1,499 Ng - Np = 0,005—0,006 Пл. о. о. ⊥ (010) Ng = b cNg = 68—82° (+) 2V = 34°	2,21
Клиноптилолит	(Na, K) ₄ Ca · [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂] · 20H ₂ O		Nm = 1,478—1,480 Ng - Np = 0,001—0,003	2,41
Десмин (огильбит; эпидесмин; стеллерит — разновидность десмина с ромбическим обликом)	Ca ₄ Na · [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] · 29H ₂ O	Моноклинный a ₀ = 13,64 b ₀ = 18,24 c ₀ = 11,27 β = 128° (Псевдоромбическая ячейка) a ₀ = 13,64 b ₀ = 18,24 c ₀ = 17,76 β = 91°33'	Ng = 1,500—1,503 Nm = 1,498—1,504 Np = 1,494—1,500 Ng - Np = 0,006—0,011 Пл. о. о. (010) (-) 2V = 30—50° cNp = 5°; Nm = b	2,09— 2,20
Брюстерит	(Sr, Ba, Ca) ₂ · [Al ₄ Si ₁₂ O ₃₂] · 10H ₂ O	Моноклинный a ₀ = 6,77 b ₀ = 17,51 c ₀ = 7,74 β = 94°18'	Ng = 1,523 Nm = 1,512 Np = 1,510 Ng - Np = 0,013 cNg = 22° (+) 2V = 65°	2,45

Клиноптилолит встречается в виде плотных масс, по-видимому, дает пластинчатые кристаллы и характеризуется формой {010}.

Условия образования рассматриваемых цеолитов сходны между собой. Появление того или иного из них обусловлено главным образом составом вмещающих пород. В частности, образованию

клинотилолита благоприятствует наличие в породах стекла, богатство щелочами.

Поствулканические гидротермальные гейландиты во многих случаях связаны с подводными извержениями основных лав, преимущественно приурочиваются к шаровым лавам. В таких случаях гейландит отмечается на стенках пустот совместно с другими поствулканическими минералами. Так, в грузинских месторождениях, по данным Г. В. Гвахария, он ассоциирует с баритом, халцедоном, кубовидным кальцитом, апофиллитом, десмином, томсонитом, ломонитом и другими богатыми кальцием цеолитами. Кроме того, он вместе с ломонитом сопутствует бариту в известных баритовых месторождениях Западной Грузии. Характерно, что в баритовых жилах гейландит выделяется вслед за хлоритом и ломонитом, выстилая стенки жил, тогда как в пустотах шаровых лав ему предшествуют выделения барита, кубовидного кальцита, апофиллита. В шаровых лавах гейландит — один из самых поздних минералов цеолитовой ассоциации.

Примерами подобных месторождений за рубежом могут служить Беруфиорд, Тайгархорн (Исландия), Кап Пула (Сардиния), Новая Шотландия (Канада), месторождения на Фарерских островах, Болгарии, а в СССР — Карадаг (Крым), сибирские месторождения в траппах. Месторождения клинотилолита отмечены в миндалинах базальтов Вольни (Шашкина, 1958).

Гейландит описан из пегматитов в Мамско-Витимском районе и в других местах (Шкабара, 1941; Тарновский, 1959).

Н. Я. Волянюк (1960) исследовал гейландит из скарновой зоны Булуктайского рудного поля. Согласно автору, гейландит бассейна р. Джиды (Западное Забайкалье) образовался гидротермальным путем в условиях скарнирования гранитом. Гейландиты в контактовых зонах описаны и в Средней Азии.

Большой интерес представляют гейландиты и клинотилолиты, связанные с осадочными породами. В СССР за последнее время опубликовано большое количество работ, указывающих на широкое распространение цеолитов в осадочных формациях.

Гейландит отмечен в конгломерато-песчаных горизонтах нижнеюрской толщи юго-западной части Виллойской впадины (Бердичевская, 1956), в продуктивной толще Азербайджана (Коссовская, 1951), в меловых отложениях севера Якутии и других местах (Запорожцева и др., 1963; Бурьянова, Богданов, 1967).

Кроме того, к семейству гейландита — клинотилолиту и гейландиту — относятся распространенные в осадочных породах цеолиты, ранее минералогически связывавшиеся с морденитом (Шуменко, 1962; Бутузова, 1964а). Источник этой ошибки уже рассматривался в разделе о мордените. Региональное распространение клинотилолита («морденита») отмечается для юрских, меловых, палеогеновых и антропогеновых пород восточного склона Урала, Западного Казахстана, Поволжья, Центральных обла-

стей европейской части СССР, Украины, Грузии (Ренгартен, 1945; Бушинский, 1950; Васильев, 1954; Васильев и др., 1956; Бутузова, 1964б).

Десмин. Состав десмина по соотношению кристаллообразующих окислов на треугольнике составов (рис. 18) очень близок составу гейландита. Последний характеризуется меньшим содержанием воды и в общем несколько большей ролью щелочных катионов. Содержание кальция в десмине довольно постоянно и равно в элементарной ячейке четырем (рис. 19, *д*), содержание натрия (и калия) более изменчиво, преимущественно в соответствии со схемой $(Na, K)Al \rightleftharpoons Si$. Это отражается и на ориентировке поля составов десмина.

Обычны двойники по (010), а также крестообразные двойники прорастания по (100). Образует группы наростов таблитчатых и крестообразно сдвойникованных кристаллов.

Весьма часто встречается в виде радиально-лучистых сноповидных агрегатов (десме по гречески сноп). Синоним стильбит подчеркивает перламутровый блеск на плоскостях совершенной по (010) спайности (от греческого стильбо — блестящий). Бесцветный, белый, часто окрашен в желтые и розоватые, иногда в красноватые тона.

Десмин с ромбическим обликом иногда называют эпидесмином и стеллеритом. К стеллериту относятся более богатые SiO_2 разновидности.

Десмин — один из наиболее распространенных цеолитов, встречается в самых различных генетических условиях. Широко известны его месторождения, образовавшиеся в результате поствулканической гидротермальной деятельности. Совместно с другими цеолитами, апофиллитом, кальцитом и кварцем он отлагается на стенках пустот, образуя жеоды. Примером таких месторождений могут служить исландские, канадские, чешские, болгарские, крымские, кавказские, сибирские, закарпатские и др. Описан совместно с пренитом из базальтов в Антарктике (Yeats, 1965).

Существуют месторождения, приуроченные к гранитам, иногда — к щелочным пегматитам, где десмин образуется в конечную гидротермальную стадию пегматитового процесса (пегматиты Украины — Гаврусевич, 1959, сиенитовые пегматиты Вишневых гор — Свяжин, 1960).

Известны десмины из жил и прожилков на рудных месторождениях Забайкалья (Барабанов, 1955; Талдыкина, 1958), Дашкесана (Яхонтова, 1950), из контактово-метасоматических образований Чаткала (Еникеев, 1952).

Аутигенный десмин описан Т. Н. Вишневской (1961) в мезозойских отложениях Западно-Сибирской низменности (бассейн р. Турухан), десмин и его разновидности эпидесмин встречены в меловых отложениях в бассейне р. Лены (Запорожцева и др., 1963).

Бристерит — редкий стронциевый цеолит, образует вытянутые призматические кристаллы. Обладает совершенной спайностью по (010) и несовершенной по (100). Бесцветный, белый, блеск стеклянный, на плоскостях спайности перламутровый.

Редкий минерал. Известен как поствулканический гидротермальный минерал в пустотах базальтов Исландии. Классическими считаются его скопления совместно с галенитом и кальцитом в жилах среди гнейсов Стронциана в Шотландии.

ГРУППА ШАБАЗИТА

В табл. 7 сведены основные свойства минералов этой группы.

Шабазит. Составы шабазитов на диаграмме составов, подобно филлипситу и гейландиту с клиноптилолитом, также распадаются на две обособленные группы: 1) существенно кальциевые шабазиты и 2) гершелиты, рассматриваемые обычно как разновидность шабазита, и шабазиты из осадочных образований, обогащенные натрием и калием. Промежуточное положение занимает лишь анализ шабазита из Австралии (Виктория), приведенный М. Н. Шкабара (1951) со ссылкой на Гинтце (Hintze, 1897). Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ у шабазитов и гершелитов хотя и заметно меняется (рис. 14, з), в среднем равно ~ 2 . По данным двух анализов осадочных шабазитов (Нау, 1964; Gude, Sheppard, 1966), это соотношение может подняться до 5 и 7,6. Анализы обогащенных щелочными катионами шабазитов указывают на несколько пониженное содержание в них воды (12—10 молей H_2O в элементарной ячейке).

Облик кристаллов ромбоэдрический, довольно близкий к кубическому. Часты двойники прорастания с характерными, выступающими на гранях углами.

Бесцветный, белый; часто окрашен в желтоватые, красноватые и буроватые тона. Спайность по основному {1011} ромбоэдру ясная. Разность, образованная двойниками гексагональной формы в виде чечевицы, называется факолитом.

В виде мелких кристалликов шабазит выстилает пустоты в изверженных породах. Часто образует плотные корки. А. Е. Ферсман отметил в районе Хилки (Забайкалье) «огромные кристаллы и двойники шабазита и факолита» (Избр. труды, 1952, стр. 681).

Весьма распространенный цеолит. Наиболее интересные его месторождения формировались в результате поствулканической гидротермальной деятельности. Шабазит в этом типе месторождений выстилает пустоты и миндалины в порых пузыристых основных пород (базальты, фонолиты, порфириты), в их туфах и туфобрекчиях, нередко является цементом последних. Из многочисленных месторождений этого типа отметим Ричмонд и Викторию в Австралии (долеритовые мандельштейны — шабазит со-

Таблица 7. Природные цеолиты группы шабазита

Название (синонимы; разновидности)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, А	Оптические свойства	Удельный вес
Шабазит (хабазит, глотгалит; факолит — разновидность по габитусу)	$\text{Ca}_2 [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Тригональный $a_{\text{ромбоэдр}} = 9,44$; $\alpha = 94^\circ 28'$ ($a_{\text{гекс}} = 13,78$; $c_{\text{гекс}} = 15,06$)	$N_e = 1,470-1,494$; $N_o - N_e = 0,002-0,005$; (\pm) $2V = 0-32^\circ$ *	2,08—2,16
Гершелит (существенно натриево-кальциевый шабазит)	$(\text{Na}, \text{K})_4 \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$			
Гмелинит	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_4 \cdot [\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Тригональный $a_{\text{гекс}} = 13,75$; $c_{\text{гекс}} = 10,05$	$N_e = 1,474-1,480$; $N_o = 1,476-1,494$; $N_o - N_e = 0,002-0,015$ (\pm) $2V$ — малый*	2,04—2,07
Левин (левинит, мезолин)	$\text{Ca}_8 [\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	Тригональный $a_{\text{ромбоэдр}} = 10,75$; $\alpha = 76^\circ 25'$ ($a_{\text{гекс}} = 13,32$; $c_{\text{гекс}} = 22,51$)	$N_e = 1,491-1,500$; $N_o = 1,496-1,505$; $N_o - N_e = 0,002-0,006$	2,09—2,16
Эрионит (оффретит)	$\text{Ca}_2 (\text{Na}, \text{K})_5 \cdot [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_7] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Гексагональный $a_{\text{гекс}} = 13,26$; $c_{\text{гекс}} = 15,12$	$N_e = 1,476$; $N_o = 1,472$; $N_e - N_o = 0,004$	2,07

* Поскольку истинная симметрия кристаллов, вероятно, ниже, чем тригональная, минерал проявляет обычно оптические свойства двуосных кристаллов.

вместно с филлипситом), Фарерские острова, Монтреста в Сардинии (в пустотах авгит-гиперстенового андезита), многочисленные месторождения в Чехословакии, Столовые горы в Колорадо, Новая Шотландия (Канада), Исландия и ряд других.

Из отечественных месторождений этого типа следует указать на мандельштейны Нижне-Тунгусского района, в которых шабазит

совместно с другими цеолитами заполняет миндалины траппов, туфобрекчий и туфов (Шкабара, Штурм, 1940), забайкальские месторождения — Селенга, Чикой и Хилка, месторождения на Дальнем Востоке, в окрестностях Охотска (Ферсман, 1952), месторождения Закарпатья в дацитах (Лазаренко, Сливко, 1961). К этому же генетическому типу относятся и закавказские месторождения (Твалчрелидзе, 1914).

Шабазит известен и в гранитных пегматитах, и в пегматитах сиенитов. В обоих случаях он является минералом поздней гидротермальной фазы пегматитового процесса. Примерами месторождений шабазита такого типа могут служить гранитные пегматиты на острове Мадалена, севернее Сардинии, в Силезии, в западной части острова Эльба, пегматиты в гранато-слюдистых гнейсах Мамского района (Шкабара, 1941), а также пегматиты, связанные с щелочными породами Ловозёрского массива.

Шабазит известен в осадочных образованиях.

Гмелинит — натрий-кальциевый цеолит. Поскольку в предыдущей главе, для гмелинита обычны сростания с шабазитом, которые не удается выявить по кристаллографическим и оптическим характеристикам, к интерпретации данных по составу этого цеолита следует относиться с осторожностью. Эти данные могут отвечать суммарному составу кристаллических индивидов разных минеральных видов.

Кристаллы гексагонального или тригонального облика. Бесцветный, белый, часто окрашен в желтый, розовый, кирпично-красный и бурые цвета. Спайность ясная по {10 $\bar{1}$ 0}.

Редкий цеолит. Его образование связано с поствулканической гидротермальной деятельностью в эффузивах основного состава (базальты, долериты, траппы, порфириды, их брекчии и туфы). Гмелинит совместно с другими цеолитами выстилает пустоты, создавая мандельштейны. Иногда совместно с другими цеолитами служит цементом брекчий, образуя «цеолитовые брекчии» (Курцы, Крым; Шкабара, 1940а).

Известен гмелинит из долеритов Антрима (Ирландия), из месторождения Берген-Хилл (Нью-Джерси, США), из траппов Новой Шотландии (Канада) и др.

Левин. Реальный состав левина, по данным Кумбса с соавторами (Coombs et al., 1959), меняется в пределах от $\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ до $\text{Ca}_{3,3}[\text{Al}_{6,6}\text{Si}_{11,4}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ при дополнительном незначительном замещении $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}_2, \text{K}_2$.

Отмечаются ромбоэдры, плотные корки белого цвета. Иногда желтоватый или розовый. Спайность по {10 $\bar{1}$ 1} несовершенная.

Редкий цеолит. Образовался в эффузивных, основного состава, мандельштейновых породах в поствулканическую, гидротермальную стадию. Его месторождения известны в связи с сибирскими траппами (Андрусенко, 1965). Описаны месторождения в Исландии, около Стоу (Ирландия), Столовые Горы (Колорадо,

США) — в базальтах, в мандельштейнах Фарерских островов и т. д.

Эрионит. Состав ячейки эрионита меняется в значительных пределах — от существенно кальциевых (в эффузивах; Белицкий, Букин, 1968) до существенно натриевых разностей (в осадках; Нау, 1966). При этом количество H_2O уменьшается от 31 до 24 молей на ячейку. В заметных количествах может присутствовать ион аммония, играющий роль катиона наряду со щелочными или щелочноземельными металлами (Staples, Gard, 1959). Образование им волокнистых, игольчатых кристаллов связано, как и в случае других цеолитов подобного облика, с наличием в структуре цепочечных элементов — колонн из шестерных колец.

Бесцветный, белый, иногда с зеленоватым оттенком. В СССР находки эрионита отмечены совсем недавно: в шаровых лавах р. Нидым, в Сибири (Белицкий, Букин, 1968), в туфобрекчиях авгит-лабрадоровых порфиридов в районе Ахалцихе, Грузия (Батиашвили, Гвахария, 1968). Известны его месторождения гидротермального (в миндалинах лав) и диагенетического (в туфах) генезиса (Неу, 1959; Kamb, Oke, 1960; Нау, 1966).

ГРУППА ФОЖАЗИТА

Природные цеолиты группы фожазита — очень редкие минералы. Характеристики их приведены в табл. 8.

Фожазит образует мелкие кристаллы — октаэдры, иногда в комбинации с менее развитыми гранями ромбододекаэдра. Бесцветный, белый. Спайность по октаэдру ясная. Очень редкий цеолит. Известны его месторождения: в авгитовом лимбургите из Зайсбаха (Баден), в слюдяных разработках в Деизи Оттава (Квебек) — в ассоциации с кварцем, флюоритом и датолитом. Фожазит может образовываться при диагенетическом преобразовании вулканогенных осадков.

Полингит. Основные катионы в полингите Ca и K, в подчиненном количестве Ba и Na. Недавно описан в микропорфиритовых базальтах США (Kamb, Oke, 1960). Характерная форма ромбододекаэдр. В ассоциации с полингитом находятся эрионит и нитевидный пирит.

Ашкрофтин — цеолит, структура которого пока неизвестна, по мнению Смита (Smith, 1963), вероятно, также относится к группе фожазита. Изучали Хей и Баннистер (Неу, Bannister, 1933а). Первоначально был описан как калитомсонит в пегматитах из авгитовых сиенитов Гренландии.

Таблица 8. Природные цеолиты группы фожазита

Название (синонимы)	Идеализированный состав элементарной ячейки	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптические свойства	Удельный вес
Фожазит (фюзит)	$(Ca, Na)_28 \cdot [Al_{156}Si_{136}O_{384}] \cdot 256H_2O$	Кубический $a_0 = 24,65$	$N = 1,48$, изотропный	1,92
Полингит (паулингит)	$(K_2, Ca)_{76} \cdot [Al_{152}Si_{520}O_{1344}] \cdot (\sim 700H_2O)$	Кубический $a_0 = 35,10$	$N = 1,473$, изотропный	—
Ашкрофтин	$40 \{KNa (Ca, Mg, Mn)[Al_4Si_5O_{18}] \cdot 8H_2O\}$	Тетрагональный $a_0 = 34,11$ $c_0 = 17,52$	$N_e = 1,545$ $N_o = 1,536$ $N_e - N_o = 0,009$	2,61

БАДДИНГТОНИТ

Аммониевый минерал баддингтонит обладает алюмосиликатным каркасом, идентичным по строению каркасу полевых шпатов (Erd et al., 1964). Благодаря этому его порошковая диаграмма очень сходна с порошковой диаграммой искусственного санидина. В условиях нормальной атмосферной влажности минерал обратимо адсорбирует воду ниже 370° и на этом основании может рассматриваться вместе с цеолитами. Соотношение баддингтонита с полевыми шпатами можно сопоставить с соотношением анальцима и лейцита.

Минерал моноклинный: $a_0 = 8,571$, $b_0 = 13,032$, $c_0 = 7,187$, $\beta = 112^\circ 44'$. Состав элементарной ячейки $4[NH_4AlSi_3O_8 \cdot \frac{1}{2}H_2O]$. Двусосный, положительный; $Ng = 1,534$, $Nm = 1,531$, $Np = 1,530$.

Баддингтонит встречается в андезитах, измененных под действием богатых аммонием термальных вод источников Сульфур Бэнк в Калифорнии, и образовался, вероятно, при температурах ниже 120° .

§ 3. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Месторождения цеолитов широко распространены по всему земному шару. Достаточно упомянуть известные месторождения Исландии, Ирландии, США, Канады, Индии, Чехословакии и многих других стран. На территории СССР начало интенсивного изучения цеолитов было положено работами А. Е. Ферсмана,

который указал ряд районов их преимущественного распространения: Крым, Кавказ, Забайкалье, Урал, Тиман и др. Позднее в отдельных этих регионах были проведены многочисленные исследования цеолитов. Среди наиболее крупных работ в данной области следует отметить исследования Г. В. Гвахария по цеолитам Грузии. Начиная с конца 30-х годов ряд геологов указал на распространение на территории СССР цеолитов в осадках, неизвестное А. Е. Ферсману в начале века.

Цеолиты образуются в результате развития разнообразных геохимических процессов, характеризующихся в общем сравнительно невысокими параметрами температуры и давления. Они возникают в поверхностных и близповерхностных условиях на первых этапах преобразования осадков и низкотемпературных этапах гидротермальной деятельности. По генетическому признаку можно выделить несколько типов их месторождений, на которых мы остановимся ниже.

Первоначальная классификация цеолитовых месторождений была дана А. Е. Ферсманом (1952, стр. 699). Более поздние достижения, особенно в связи с открытием широкого распространения цеолитов в осадках, учтены в работах Г. В. Гвахария (1951), Кумбса с соавторами (Coombs et al., 1959), Хая (Hay, 1966), В. П. Петрова (1967), Деффейя (Deffeyes, 1967). Обобщая эти результаты, отметим существование следующих типов месторождений. Рассмотрим начнем с тех, которые характеризуются наименьшей глубиной развития.

I ТИП. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ГИПЕРГЕННЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ, В ПОЧВАХ

Гипергенный тип мало характерен для цеолитов, но тем не менее можно указать на несколько его проявлений. Натролит и филлипсит отмечаются в зонах выветривания нефелиновых сиенитов (Дорфман, 1958). В сходной обстановке образуется шпреуштейн, т. е. агрегат натролита и гидроокислов алюминия по нефелину. Еще А. Е. Ферсман указывал на развитие в поверхностных условиях минералов группы ломонтита, которое, вероятно, происходит в результате изменения основного плагиоклаза изверженных пород. Известны случаи образования анальцима и, возможно, других цеолитов в засоленных щелочных почвах (Burgess, McGeorge, 1926; Hay, 1966).

II ТИП. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССАХ ДИАГЕНЕЗА, ЭПИГЕНЕЗА И РАННЕГО РЕГИОНАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА

Это очень обширный тип, связанный с формированием и вторичными изменениями осадочных пород. Широкая распространенность цеолитов в осадках особенно явственно выступила в последние десятилетия вследствие применения для их идентификации рентгеновского анализа.

Нередко цеолиты имеют региональное распространение в породах, возраст которых варьирует от палеозоя до современного. Цеолиты присутствуют в них обычно в виде мелких кристаллов, порядка 0,1—0,01 мм. На территории СССР осадочные цеолиты широко развиты на различных участках Русской платформы, в Закавказье и на Северном Кавказе, на Урале, в Якутии, Забайкалье, Туве, Казахстане. Возникают эти минералы в породах самого разнообразного состава и происхождения, отлагавшихся в пресноводных, морских, засоленных платформенных и геосинклинальных бассейнах. Это вулканогенные породы — от ультраосновных палагонитовых до риолитовых туфов, бентонитовые глины; терригенные породы с примесью и без примеси пирокластического материала: пески и песчаники, варьирующие по минеральному составу от полимиктовых до кварцполевошпатовых песчаников и глинистых кварцевых песков; алевролиты, глинистые отложения, железобобовые красноцветные породы; хемогенно-терригенные мергели и кремнистые породы; биогенно-терригенные спонголиты; хемогенные известняки, фосфориты; угли.

Образование цеолитов происходит в результате взаимодействия поровых растворов, в которых могут быть растворены соли щелочных и щелочноземельных элементов, с алюмосиликатным и силикатным материалом, содержащимся в стекле, кремнистых органических остатках и кристаллическом веществе вмещающих пород. Эти реакции протекают, по-видимому, путем растворения и отложения цеолитов на месте растворения, а также в порах и трещинах породы. Наиболее легко подвергается разложению стекло. Типичны реакции замещения цеолитами плагиоклаза (томсонит, анальцит, ломонтит, гейландит), нефелина (натролит + давсонит), лейцита (анальцит). Многие цеолиты образуются при участии монтмориллонита и других глинистых минералов. Известны случаи замещения цеолитами темноцветных минералов.

В процессе эволюции цеолитообразования в осадках происходит также замещение одних представителей этого семейства другими. Гейландит замещается ломонтитом, филлипсит, клиноптилолит, морденит, эрионит, шабазит с течением времени реагируют с поровыми растворами с образованием анальцита (Нау, 1966).

Существует также мнение, что анальцит, слагающий иногда почти мономинеральные пласты, может непосредственно осаж-

даться из раствора. Развитию этого процесса должна препятствовать очень низкая растворимость алюминия в природных водах. Однако по подсчетам Хая для формации Локкатонг в Нью-Джерси скорость накопления алюминия в осаждающемся анальците совпадает со скоростью его концентрирования из речной воды под влиянием испарения. Но этот результат не исключает и того, что образованию анальцита могло предшествовать выпадение коллоидных осадков глинозема и кремнезема, вскоре после этого раскристаллизовавшихся в анальцит при участии растворенных солей натрия. Такой генезис предполагается, в частности, для отложений анальцита в районе Кутаиси (Дзоценидзе, Схиртладзе, 1953), в Туве (Бурьянова, 1960).

Помимо анальцита и другие цеолиты, образующиеся в осадках, достигают иногда количеств породообразующих минералов, и такие породы могут называться цеолититами. Мономинеральные пласты, состоящие из клиноптилолита, эрионита, или пласты, обогащенные смесью нескольких цеолитов, представляют коммерческую ценность (Westerland, Drost, 1964). Подобные месторождения найдены, в частности, на западе США и в некоторых других районах (Deffeys, 1967). Однако нередко цеолиты играют второстепенную роль в осадках, развиваясь, например, лишь в виде цемента в терригенных отложениях.

Спектр цеолитов, описанных в осадочных породах, довольно широк. Наиболее типичны анальцит, гейландит и клиноптилолит, филлипсит, эрионит, морденит, шабазит, ломонтит. Кроме того, часто встречается десмин; отмечены натролит, гоннардит, томсонит, сколецит, фожазит, вайрацит.

Обычными аутигенными спутниками цеолитов являются: кальцит, доломит, фосфорит, глауконит, халцедон, опал, гидрокислы и карбонаты Fe и Mn, минералы глины, щелочные полевые шпаты, сирлезит, селадонит, пирит и другие сульфиды, нередко углеродное вещество и некоторые другие минералы.

Имеются прямые и косвенные указания на то, что для образования цеолитов характерна щелочная среда. Одним из этих указаний может быть слабощелочная реакция морской воды, воздействием которой во многих случаях обусловлено образование цеолитов. Согласно Е. З. Бурьяновой (1960), частая ассоциация цеолита с кальцитом и фосфоритами, служит показателем щелочной среды. Это, по-видимому, можно сказать и относительно ассоциации цеолиты — монтмориллонит, цеолиты — сирлезит.

Хай описал современное образование цеолитов в отложениях щелочных озер в США и Африке. Он же в своей сводке по осадочным цеолитам отметил связь между характером цеолитовых месторождений и составом водной среды. По этому признаку цеолитовые месторождения могут быть подразделены на связанные с породами, формирующимися в пресноводных и морских водоемах, и на связанные со щелочными солеными лагунами и озерами.

Для первых характерна корреляция между составом вмещающих пород, если они не погружены на большие глубины (примерно до 3 км), и цеолитовым парагенезисом. В морской и пресноводной среде обогащенные кремнеземом туфы риолитового и дацитового состава цеолитизируются преимущественно с развитием клиноптилолита и морденита. В туфах более основного состава преобладают филлипсит, анальцит, десмин.

В отложениях щелочных соленых водоемов корреляция между цеолитовым парагенезисом и составом вмещающих пород существенно ослаблена. Независимо от состава преобладающим цеолитом является филлипсит, хотя в риолитовых туфах могут возникать также анальцит, клиноптилолит, эрионит. Увеличение щелочности и солёности способствует повышению роли аутигенных полевых шпатов, ассоциирующих с вытесняемыми ими цеолитами, возрастанию относительного количества анальцита среди цеолитов, уменьшению количества монтмориллонита, вытеснению опала кварцем.

Намечается связь между происхождением цеолитсодержащей породы и возможным набором возникающих в ней цеолитов. Так, для терригенных и хемогенных пород, не содержащих материала вулканического происхождения, нехарактерны филлипсит, эрионит, морденит, шабазит, но анальцит и клиноптилолит в них широко развиты. Отмечается также связь с пористостью пород, которая благоприятствует отложению цеолитов.

Важным фактором, определяющим направление реакций образования цеолитов, является глубина захоронения осадков. От нее зависят в первую очередь особенности теплового поля, давление на участке цеолитизации. От глубины зависит отчасти, но не всегда, и состав растворов.

Корреляция между глубиной захоронения осадка и минералогией цеолитов намечается в отложениях пресноводных и морских бассейнов. По мере погружения осадка наблюдается смена более гидратированных (и более кремнистых) цеолитов менее гидратированными (и менее кремнистыми). На наиболее высоких уровнях разреза пород образуется клиноптилолит и морденит. В связи с этим можно отметить указание Г. Ю. Бутузовой (1964б), что клиноптилолит приурочен к наиболее маломощным верхним горизонтам осадков (например, в Закавказье). Анальцит и гейландит распространяются на большие глубины, но максимальной устойчивостью при погружении обладает ломонтит.

В связи с влиянием глубины захоронения осадка на характер цеолитных ассоциаций можно рассмотреть два примера разрезов цеолитсодержащих пород, описанных в Новой Зеландии Кумбом (Coombs, 1954, 1960, 1961; Coombs et al., 1959) и на севере Якутии А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым (1961) и А. С. Запорожцевой с соавторами (1963).

В Новой Зеландии цеолиты развиваются в десятикилометро-

вой толще триасовых граувакк Тарингатура на Южном острове. Последовательность минералогических изменений следующая: 1) образование гейландита и анальцита из стекла в туфах; эти реакции происходят в верхних горизонтах свиты, и отвечающие им цеолиты распространены в верхней половине разреза; 2а) замещение ассоциации анальцит — кварц ассоциацией альбит — кварц, происходящее на глубине 4,5—5 км; 2б) замещение гейландита ломонтитом и остаточного плагиоклаза во вмещающих породах ломонтитом и альбитом; замещение гейландита ломонтитом начинается вскоре после исчезновения анальцита на глубинах более 5 км; 3) замещение ломонтита пренитом и гуппеллитом, которое усиливается по мере приближения к основанию ломонтизированных слоев на глубине около 9 км; 4) образование десмина в трещинах. Помимо цеолитов, в указанных породах образуются кварц, монтмориллонит, селадонит, сфен, адуляр.

В разрезе меловых терригенных углистых песчаников Севера Якутии прослеживаются сходные изменения цеолитовых парагенезисов. Цеолиты развиваются преимущественно в цементе песчаников. В платформенных и приплатформенных зонах, характеризующихся малой мощностью отложений — до 0,5—1 км, образуются десмин и гейландит. В пригеосинклинальной зоне, глубина погружения отложений в которой достигает 2,5—4 км, распространен ломонтит, а в подстилающих юрских породах — сколецит. В промежуточной зоне в цементе песчаников найдены эпидесмин и, местами, другие уже упомянутые цеолиты. В наиболее глубоко захороненных осадках обнаружен пренит. Кроме цеолитов, в породах отмечается образование глинистого, кварц-регенерационного, хлоритового цемента; сфена.

Таким образом, в толщах вулканогенно-осадочного и терригенного происхождения описаны аналогичные последовательности изменения цеолитсодержащих ассоциаций с глубиной: гейландит (+анальцит) — ломонтит (+альбит) — пренит, которые совпадают с последовательностью уменьшения степени гидратации минералов.

Аналогичные изменения описаны и для верхнепалеозойских пород в Новом Южном Уэльсе, Австралия (Coombs, 1958; Packham, Crook, 1960; Wilkinson, Whetten, 1964; Whetten, 1965).

Процессы образования цеолитов в осадочных породах трактуются разными авторами как диагенез (включая гальмиролиз, т. е. подводное выветривание), эпигенез, катагенез, ранний метаморфизм. Разграничение этих процессов в известной мере условно и субъективно. К цеолитам, образующимся на диагенетической стадии литогенеза, целесообразно относиться те, которые возникают после отложения осадка при температурах, близких температуре его поверхности. Эти же реакции могут происходить и при несколько повышенных температурах и давлениях, наступающих в результате захоронения и погружения осадка. В результате

таких реакций образуются все перечисленные цеолиты, кроме, как правило, ломонтита. Однако и для него отмечены случаи образования в приповерхностной зоне (Рентгартен, 1950).

Прогрессирующее возрастание температуры и давления при погружении осадка в конце концов приведет к наступлению условий, в которых могут осуществляться реакции, не свойственные приповерхностной зоне: образование ломонтита, в частности, путем разложения гейландита, образование альбита из анальцима и кварца.

Подобная высокотемпературная цеолитизация, характерным минералом которой является ломонтит, возникающий вместе с альбитом, в вулканогенно-осадочных породах Новой Зеландии захватывает основную массу породы. Содержащие ломонтит породы распространены регионально и отвечают минералогическим и химическим требованиям, предъявляемым к метаморфическим фациям. Поэтому в 1958 г. Тернер (Файф и др., 1962), основываясь на работе Кумбса (Coombs, 1954), выделил цеолитовую метаморфическую фацию как низшую фацию регионального метаморфизма, образующуюся в условиях, промежуточных между диагенезом и метаморфизмом фации зеленых сланцев.

Аналогичные реакции образования ломонтита, но ограниченные лишь цементом терригенных пород, были отнесены к стадиям позднего эпигенеза (Коссовская, Шутов, 1961) или катагенеза (Запорожцева и др., 1963).

Таким образом, месторождения цеолитов в осадках могут быть двух подтипов: 1) относительно низкотемпературные месторождения, которые трактуются как связанные с процессами диагенеза, а также раннего эпигенеза, катагенеза; характерные минералы — анальцим, гейландит и клиноптилолит, филлипсит и др.; намечается подразделение на группы, относящиеся к отложениям пресноводных и морских бассейнов и к отложениям щелочных соленых озер; 2) относительно высокотемпературные месторождения ломонтита, связанные с вторичными процессами (метаморфизм, эпигенез и т. д.) преобразования осадка.

Позднее Кумбс (Coombs et al., 1959, Coombs, 1960, 1961) рассматривал понятие «цеолитовая фация» в более широком смысле минеральной фации Эскола, образующейся в условиях невысоких температур и давлений. Он допускал, что достижение равновесия при реакциях цеолитообразования возможно и в тех случаях, когда цеолитизация происходит в отдельных участках породы и ограничена образованием цемента, заполнением полостей и т. д. По трактовке Кумбса в цеолитовую фацию включаются не только ломонтитсодержащие парагенезисы, но и ассоциации с анальцимом, гейландитом и т. д. К ней относятся породы, образовавшиеся как в результате метаморфизма, так и в результате диагенеза и гидротермальной деятельности.

Помимо определенных значений температуры и давления необходимыми условиями метаморфической цеолитовой фации являются некоторые параметры химического состава природных систем. По мнению Зена (Zen, 1961), кроме высокого химического потенциала воды, необходим также низкий потенциал углекислоты. К обсуждению этих факторов мы вернемся в V главе.

III ТИП. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПРОЦЕССАХ ПОСТМАГМАТИЧЕСКОЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Предполагается, что эти процессы непосредственно или косвенно связаны с активностью магматических очагов и действовали в зонах вулканизма, в районах интенсивного развития термальных источников. Поэтому характерная для них цеолитизация приурочена главным образом к изверженным и ассоциирующим с ними пирокластическим породам.

Понимая минеральную цеолитную фацию в широком смысле, придаваемом ей Кумбсом, данный тип месторождений тоже можно рассматривать как специфическое проявление этой фации, характеризующейся условиями относительно низких P и T , что также подчеркнул В. П. Петров (1967).

Это наиболее широко распространенный тип месторождений цеолитов, к которому приурочены все известные представители рассматриваемого семейства минералов. На территории СССР цеолиты подобного происхождения описаны в Закавказье и на Северном Кавказе, в Крыму, в районе распространения сибирских траптов, в Закарпатье, Забайкалье и других районах. На Камчатке, в области действия современных термальных источников, можно наблюдать еще незавершенные процессы гидротермального метаморфизма пород, одним из этапов которого является цеолитизация.

Цеолиты приурочены главным образом к эффузивным и гипабиссальным фациям основных и средних изверженных пород и пород щелочной линии. Но они встречаются и среди риолитов, гранитов, гнейсов.

Можно указать два способа образования цеолитов в изверженных породах, настолько характерных, что они могут быть использованы как основание для выделения подтипов рассматриваемого типа месторождений. Оба они очень широко распространены и нередко ассоциируют на одном и том же месторождении.

Первый подтип — цеолиты в пустотах эффузивных пород. Цеолиты накапливаются здесь как первичные минералы в миндалинах, жеодах базальтов, андезитов, фонолитов и других пород, заполняют пустоты в пористых туфах этих пород или цементируют обломки и глыбы их брекчий, встречаются в

трещинах. В случае подводных излияний, когда эффузивная порода образует шаровую отдельность, цеолиты возникают в межшаровых пространствах лав. Цеолиты распространены также в пузырях гипабиссальных пород (например, тешенитов).

Намечается связь распространности цеолитов разного состава и пород с разным относительным содержанием натрия и кальция (Дзоценидзе, 1948; Гвахария, 1951) и с разным содержанием кремнезема (Coombs et al., 1959).

Минералы, с которыми цеолиты обычно ассоциируют в пустотах: кальцит, халцедон, кварц, апофиллит, пренит, датолит, хлориты, сульфиды, гидрослюда и многие другие низкотемпературные гидротермальные минералы.

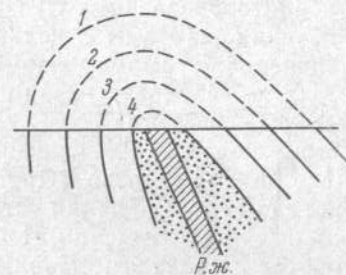
Второй подтип связан с замещением цеолитами других минералов, в первую очередь фельдшпатоидов и полевых шпатов. При этом возникают цеолиты вторичного происхождения. В щелочных породах, богатых нефелином, лейцитом, содалитом, наблюдается замещение этих минералов натролитом, анальцимом. По плагиоклазу магматических пород различного генезиса развиваются анальцим и кальциевые цеолиты: томсонит, ломонтит и др. Интересен случай развития вторичного сколецита по плагиоклазам в жильных породах Аджарии (Петров, 1935).

А. Е. Ферсман (1952, стр. 699), выделивший тип гидротермальных постмагматических цеолитов, образующихся в пустотах пород, связывал их происхождение с воздействием растворов на еще не остывшую изверженную породу. Однако многие исследования последних лет подчеркивают, что цеолитизация вызывается часто наложенными на уже консолидировавшуюся магматическую породу низкотемпературными гидротермальными процессами. Это показал, в частности, Уолкер (Walker, 1951, 1959, 1960а, б) при изучении третичных базальтовых покровов Ирландии и Исландии, которые состоят из переслаивающихся пластов лав и туфов. Породы интенсивно цеолитизированы, причем проявляется отчетливая зональность, которая располагается явно несогласно по отношению к отдельным пластам толщ, сечет их и является, таким образом, следствием наложенного процесса. Уолкер полагал, что она отражает распределение температур при цеолитизации.

Зональность в распределении цеолитов детально изучали на многочисленных месторождениях Болгарии в районе Восточных Родоп и Среднегорского массива И. Костов и его сотрудники (Киров и др., 1963; Маврудчиев и др., 1965; Kostov, 1965; Костов и др., 1966, 1967). Цеолитизация связывается здесь с гидротермальной деятельностью, вызванной внедрением монцититовых и гранодиоритовых интрузий в эффузивные покровы и пирокластиты в основном андезитового состава. Пространственно она приурочена к тектоническим нарушениям — трещинам, в которых

Рис. 22. Зональность цеолитизации вокруг главной рудной жилы (Р. ж.) на Маджаровском полиметаллическом месторождении (по Kostov, 1965)

1—кварц (+десмин), морденит, гейландит; 2 — зона гейландита; 3 — зона шабазита; 4 — зона анальцима и натролита. Около жилы пропилитизированные породы



могут формироваться рудные тела (рис. 22). В зависимости от расстояния от рудного тела или, в других случаях, от интрузии намечаются зоны развития цеолитов. В более внешних зонах отлагаются цеолиты с более высоким отношением H_2O/Al_2O_3 и энергетическим показателем Костова (1959), о котором мы еще скажем ниже. Временная последовательность образования зон может быть разной. В случае прогрессивного роста температур в первую очередь возникают внешние зоны, как на полиметаллическом месторождении Маджарово. При регрессивном процессе цеолитизация начинается с внутренних зон.

Наложный характер цеолитизации, контролируемый зонами тектонических разломов и трещин, отмечался для месторождений, связанных с сибирскими траппами (Агуреева, 1967; Еремеев, 1967). Е. Я. Киевленко (1958, 1959), однако, указывал также на роль остаточных растворов и растворов, образовавшихся в результате взаимодействия шаровых лав с водой окружающего бассейна, наряду с гидротермами, проникающими в зону цеолитизации с более глубоких горизонтов. Цеолитизация под действием этих гидротерм характеризуется на некоторых месторождениях вертикальной зональностью. В частности, выделены снизу вверх зона анальцима и зона кальциево-натриевых цеолитов. Эта зональность на сибирских месторождениях связывается с изменениями состава растворов, а не с изменениями температурных условий, как в случае примеров, о которых речь шла выше. Зональность, связываемая с глубиной проявления цеолитизирующих растворов, отмечалась для месторождений Армении (Мнацаканян, 1965).

Ряд аргументов для доказательства наложенного характера цеолитизации и отсутствия связи цеолитов с отдельными лавовыми потоками привел В. П. Петров (1967). Он указал, что пустоты в современных лавах, где сохраняется свежее стекло, всегда неминерализованы, а в вулканогенных толщах, содержащих цеолиты, свежее стекло отсутствует, будучи замещено палагонитом,

хлорофеном, слюдисто-хлоритовым веществом. Петров суммировал также ряд фактов, свидетельствующих против синхронности цеолитообразования и извержения лав в подводных условиях, дающих шаровую отдельность. Это делает маловероятным предположение о формировании цеолитов в межшаровых пространствах в результате взаимодействия горячей лавы с водой окружающего бассейна.

Внутри полостей изверженной породы может находиться несколько видов цеолитов и других минералов, причем на основании текстурных соотношений устанавливается определенная последовательность их отложения. Подобные последовательности обычно объясняются правилом Корню (Cognu, 1908), который предположил обратную зависимость между содержанием воды в минералах и температурными условиями их образования. Если порядок выделения цеолитов определять не просто по содержанию воды, а брать отношение молекулярных весов воды к сумме молекулярных весов окислов, входящих в состав цеолитов, — коэффициент $q = M_{H_2O} / (M_{R_2O} + M_{R_2O} + M_{Al_2O_3} + M_{SiO_2})$, то возрастание этого коэффициента во многих случаях будет совпадать с порядком выделения цеолитов, устанавливаемым на основании минералогических исследований.

Это подчеркивал, в частности, Г. В. Гвахария (1951), который приводит для некоторых главных природных цеолитов следующий порядок увеличения указанного отношения или коэффициента Корню: анальцит — натролит — мезолит — леонгардит — сколецит — томсонит — ломонтит — шабазит — гейландит — десмин. По мере понижения температуры процесса минерал, стоящий левее в приведенном ряду, должен выделяться раньше.

Однако последовательность предписываемая правилом Корню, очень часто не выдерживается. Отклонения обусловлены двумя причинами: во-первых, они могут быть связаны с ритмическим характером гидротермального процесса; во-вторых, их следует приписать несовершенству коэффициента Корню как термодинамической характеристики устойчивости того или иного минерала. Несколько иное объяснение порядка отложения цеолитов предложил И. Костов (1959). Он подсчитал энергетический показатель кальциевых цеолитов, используя метод Грюнера (Gruner, 1950). Согласно Костову, последовательность отложения цеолитов по мере уменьшения температуры отвечает возрастанию этого показателя. Для кальциевых форм цеолитов этот порядок имеет вид: Са-томсонит — вайрацит — сколецит — жисмондит — ломонтит — юваралит — левин — шабазит — Са-фожазит — эпистильбит — Са-эрионит — гейландит — десмин — Са-дакиардит — морденит. Таким образом, цеолиты с наибольшим содержанием воды и кремнезема в этом случае интерпретируются как наиболее низкотемпературные. Натриевые цеолиты — натролит и анальцит имеют наименьшие значения энергетического индекса и, следовательно,

по Костову, кристаллизуются среди цеолитов при наиболее высоких температурах. Но с термодинамической точки зрения этот метод также не лишен недостатков, которые отмечены в главе V (§ 3).

Кроме указанных двух подтипов, при развитии постмагматического и гидротермального процессов можно на основании специфических условий проявления цеолитов выделить подтипы их месторождений в жилах, пегматитах и контактовых зонах интрузий. Здесь цеолитизация также вызвана гидротермальной деятельностью, но ее проявление имеет более локальный характер. Мы объединяем в этом подтипе три типа месторождений цеолитов, предложенных в классификации А. Е. Ферсмана.

Жилы с цеолитами можно встретить в породах самого различного состава — от ультраосновных до кислых. Связь между заполнением жил и составом вмещающих пород ослаблена. Залежи жильного типа образуют самые разнообразные цеолиты. Иногда в парагенезисе присутствуют специфические жильные минералы — барит, сульфиды. Типичные месторождения подобного генезиса: Крым (Курцы), Грузия (Меквена); они отмечены также в Забайкалье, на Урале.

В пегматитах цеолиты развиваются тоже на гидротермальном этапе их формирования. Среди минералов пегматитов кислой линии были отмечены гейландит, десмин и шабазит. Подобные пегматиты описаны на Украине. Для щелочных пегматитов (Ловозеро), в которых месторождения цеолитов более типичны, характерны натролит, анальцит, томсонит, шабазит.

Цеолиты наблюдаются в контактовых зонах щелочных и кислых интрузий. Для этих образований характерны преимущественно кальциевые цеолиты. Образования такого рода указаны в Закавказье (Никорцминда), в Средней Азии (Чаткала), в Забайкалье (Джида) и в других районах.

IV ТИП. МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЗДНЕМАГМАТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

Имеется еще один, позднемагматический тип месторождений цеолитов. К нему относились в первую очередь проявления анальцита, который в щелочных интрузивных гипабиссальных породах может выступать в роли породообразующего минерала, выделяясь в интерстициях между кристаллами других видов. Это прежде всего тешениты — существенно анальцитовые габброидные породы (получившие свое название по городу Цешин в Силезии). Такого рода образования анальцита указаны в лугаритах, анальцитовых базальтах, фойяитах и других породах.

Долгое время вопрос о возможности кристаллизации анальцима непосредственно из расплава оставался дискуссионным. Лишь недавние эксперименты Петерса с соавторами (Peters et al., 1966) позволили положительно ответить на этот вопрос. Вместе с тем экспериментальные данные, о которых речь идет в главе V, отвергают возможность кристаллизации из расплава натролита, томсонита, для которых А. Е. Ферсман также предполагал «эпимагматический» генезис.

Анальцимсодержащие интрузивные породы отмечены в различных районах Грузии, в Ловозерском щелочном массиве, в связи с траппами Сибирской платформы (долериты).

В породах, где образуется позднемагматический анальцим, процесс цеолитизации не заканчивается его образованием, а может продолжаться и при более низких температурах, переходя в гидротермальную стадию. К анальциму здесь присоединяются другие цеолиты натриевого ряда, которые могут кристаллизоваться из постмагматических растворов в незаполненных интерстициях также в качестве первичных минералов или в виде вторичных продуктов замещать ранее выделившиеся фельдшпатоиды.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ

Искусственные цеолиты могут быть получены путем прямого синтеза или перекристаллизации минералов, а также путем ионного обмена из других естественных или синтетических форм цеолитов. При реакциях ионного обмена не происходит образование нового кристаллического остова, и эти реакции выходят за круг вопросов, рассматриваемых в настоящей работе. Здесь также не рассматриваются многочисленные катионозамещенные формы цеолитов, которые могут быть искусственно получены в результате таких реакций.

§ 1. СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ

ЦЕЛИ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТОВ

Еще в конце прошлого века были предприняты попытки получить информацию об условиях образования минералов в природе путем проведения их перекристаллизации и синтеза в гидротермальных условиях. Начиная с этого времени и вплоть до 40-х годов нашего столетия было опубликовано значительное число сообщений о получении в лабораторных условиях анальцима, натролита, К-натролита, томсонита (?), Na-томсонита, шабазита, гейландита, морденита (?), филлипсита (?), сколецита, десмина (?) и некоторых неидентифицированных цеолитов. Перечень этих цеолитов, приводимый по обзору Мори и Ингерсона (Morey, Ingerson, 1937), содержит ряд искусственных минералов, сомнительность идентификации которых отмечена авторами обзора знаком вопроса. Несовершенная диагностика, основанная большей частью на оптических измерениях, а подчас просто на аналогии с габитусом природных образцов, заставляет относиться осторожно и к остальным результатам, полученным в указанный период. Некоторые из них явно ошибочны, как, например, сообщение о синтезе Na-томсонита: его состав, судя по приводимой

Фриделем (Friedel, 1890)¹ формуле, по содержанию воды не отвечает томсониту; другие опровергнуты последующими работами. Так, сообщения о высокотемпературной кристаллизации натролита (400—600° — Friedel, 1912; Gruner, 1929) не подтвердились в дальнейших работах (Сендеров, Хитаров, 1966).

До 40-х годов практическое применение цеолитов сводилось к использованию их для смягчения воды. Детально неидентифицируемые искусственные представители этой группы минералов получались при изготовлении пермутитов. Однако исследования синтеза цеолитов неизмеримо расширились в послевоенное время в связи с применением их кристаллов в качестве уникальных осушителей, молекулярных сит, катализаторов. Значительный вклад в эту область сделал Р. М. Баррер — пионер получения искусственных цеолитов. Им и его сотрудниками на протяжении последнего двадцатилетия была изучена кристаллизация в интервале температур 100—450° разнообразных по составу водных алюмосиликатов (Wager, 1966). Это позволило синтезировать большое количество искусственных минералов, среди которых наряду с фельдшпатоидами, полевыми шпатами, слюдами, глинистыми минералами и другими было много цеолитов. Цеолиты включали в качестве катионов ионы щелочных, щелочноземельных металлов, органические катионы, среди них можно найти представителей большинства кристаллохимических групп этого семейства, а также несколько новых фаз, не имеющих природных структурных аналогов. Было получено несколько цеолитов, у которых в тетраэдрах каркаса алюминий замещен галлием, а кремний — германием.

Изучение синтеза новых цеолитов интенсивно проводилось в исследовательских лабораториях ряда компаний, в первую очередь в лаборатории компании Линде, входящей в Юнион Карбид, Р. М. Мильтоном, Д. В. Бреком и др. Результаты их работ опубликованы главным образом в патентной литературе. Систематическое изучение кристаллизации в широкой области составов водных, натриевых и калиевых алюмосиликатов в интервале температур от комнатной до 200° позволило исследователям лаборатории Линде впервые синтезировать около двух десятков цеолитов, многие из которых обладают ценными в прикладном отношении свойствами (Breck et al., 1956). Среди них наиболее широко применяемые в настоящее время в промышленности молекулярные сита А и X, получение которых Мильтоном и явилось началом этих работ (Milton, 1959a, b). Некоторые из полученных Мильтоном и Бреком цеолитов обладают алюмокремниевым каркасом, построенным так же, как у ряда природных минералов, — фожазита, шабазита, эрионита, гарронита, гмелинита. Большин-

ство остальных, однако, не имеют среди природных цеолитов родственных структур.

Большая практическая ценность молекулярных сит явилась причиной многочисленных поисков оптимальных вариантов лабораторного и промышленного получения ряда искусственных цеолитов: А, X и Y (фожазитов), морденита, эрионита и др. Только в СССР этим вопросам было посвящено большое число исследований, проведенных С. П. Ждановым, Л. М. Максимовой, Я. В. Мирским, И. Е. Неймарком, В. А. Николиной, Л. Н. Пигузовой, Г. В. Цицишвили и другими, а также авторами настоящей работы.

Однако изучение условий кристаллизации цеолитов стимулируется не только задачами получения молекулярных сит. Многих исследователей, как и авторов первых экспериментов по получению цеолитов, продолжают интересовать вопросы условий их образования в природе. Более того, внимание к цеолитам усиливается по мере выяснения той роли, которую они могут играть в поствулканических процессах и в осадках, в особенности после предожжений и выделения «цеолитовой» фации.

В настоящее время мы можем говорить о пределах областей стабильности ряда природных цеолитов — анальцима, натролита, вайракита, гейландита и других, установленных на основании экспериментальных данных.

Таким образом, вырисовываются два направления в работах по экспериментальному получению цеолитов: технологическое, преследующее цель получения новых молекулярных сит, и геохимическое, цель которого — определение параметров естественных процессов цеолитообразования и их моделирование. Эти специфические направления предъявляют несколько отличные требования к эксперименту.

Во-первых, для геохимических исследований представляют интерес только те системы, составы которых или отвечают природным средам, в которых образуются цеолиты, или являются их упрощенной моделью. Это прежде всего натриевые и кальциевые водусодержащие алюмосиликатные системы, поскольку большинство природных цеолитов являются минералами именно этих катионов. Ограниченную ценность для геохимии имеют опыты, где кристаллизация происходит в растворах с невероятно высокой для природных гидротерм щелочностью. С точки зрения технологии введение в систему «экзотических» компонентов и повышение щелочности может оказаться благоприятным фактором для получения новых цеолитов. Высокая щелочность способствует, кроме того, существенному сокращению времени кристаллизации.

Во-вторых, для геохимии, в отличие от технологии, представляют важность не столько оптимальные условия синтеза того или иного мономинерального продукта за минимально короткое

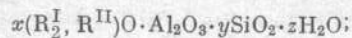
¹ Ссылки на работы, опубликованные до 1937 г., приводятся в этом разделе по Мори и Ингерсону (Morey, Ingerson, 1937).

время, сколько границы областей кристаллизации и характер фазовых взаимоотношений на этих границах, в частности выявление пределов областей стабильности фаз. Именно такого рода информация может служить основой для интерпретации условий природных процессов по появлению или исчезновению в парагенезисах того или иного минерала или ассоциации минералов. Стремление к выявлению этих взаимоотношений влечет за собой применение в качестве исходных материалов наряду с высокореакционными аморфными веществами природных и искусственных минералов, удлинение времени кристаллизации, использование затравок естественных цеолитов.

Искусственные минералы группы цеолитов могут быть получены также в некоторых промышленных процессах, которые направлены на решение задач, не связанных с их синтезом. Так, например, имеются указания об образовании анальцима и, возможно, некоторых других цеолитов на стенках паровых котлов, работающих в условиях повышенных давлений и температур (Powell, 1933; Powell et al., 1939). Цеолитные структуры возникают также на одной из операций получения глинозема из нефелиновых и других руд — обескремнивании алюминатных растворов. Кремнезем удаляется из этих растворов в осадок гидроалюмосиликатов, среди которых образуются и некоторые цеолиты (Шварцман и др., 1963; Перехрест и др., 1965; Авдеева, Новолодская, 1966; Сажин и др., 1967).

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Образование цеолитов происходит при относительно невысоких температурах, при которых скорости кристаллизации могут быть чрезвычайно медленными. Чтобы сократить время, необходимое для возникновения в системе новых кристаллических фаз, пользуются высокореакционными аморфными исходными материалами: гелями, стеклами, смесями, приготовленными из реактивов в виде окислов, гидроокислов, солей. Использование этих материалов повышает также число возможных новообразований, способных возникнуть в качестве промежуточных метастабильных фаз при их раскристаллизации. Наиболее высокореакционная шихта, применяемая для синтеза молекулярных сит, — водные гели. Состав гелей изображается формулой



R^I и R^{II} отвечают катионам различных одно- и двухвалентных оснований. Баррер (Barrer, 1966) изучил системы, где $R^I = Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ , $MeNH_3^+$ (Me — метиловый радикал), $Me_2NH_2^+$, Me_3NH^+ , Me_4N^+ , Et_4N^+ (Et — этиловый радикал), Pr_4N^+ (Pr — пропиловый радикал), а $R^{II} = Ca^{2+}$, Sr^{2+} , Ba^{2+} .

Цеолиты были получены, однако, лишь из гелей, содержащих катионы: литий, натрий, калий, рубидий, кальций, стронций, барий и органический ион метиламмония. Другие исследователи синтезировали цеолит с двухзарядным ионом 1,4-диметил-1,4-диазонийдицикло-[2,2,2]-октана и цеолит, в состав которого входит ион тетраэтиламмония.

Но этим не исчерпывается качественный набор возможных компонентов исходного для синтеза цеолитов геля. Элементы, которые при кристаллизации входят в тетраэдрический каркас, могут быть полностью или частично заменены: Al на Ga, Si на Ge. Из таких гелей получены цеолиты, являющиеся галлосиликатами, алюмогерманатами или галлогерманатами (Barrer et al., 1959a).

В алюмосиликатный гель могут быть введены и другие элементы, которые, входя в виде добавок в решетку цеолитов, модифицируют их свойства. Исследовалась, в частности, роль таких добавок, как Cr, V, Be, B, P, As^{III} и As^V , Mg, Zn, лантаноиды.

Имеются сообщения, что помимо алюмосиликатов и связанных с ними непрерывными переходами галлогерманатов цеолитными свойствами обладают некоторые титано- и цирконосиликаты, получаемые из исходной шихты, готовящейся смешением щелочных растворов силикатов и перекисных металлов типа Na_4TiO_6 (Young, 1967). Однако по своим химическим и, вероятно, структурным особенностям эти соединения выходят за рамки того определения цеолитов, которое приводится в главе I, и поэтому в дальнейшем не упоминаются.

Соотношения компонентов исходного алюмосиликатного геля, общая формула которого была дана выше, в изученных системах варьируют в широких пределах; x не опускается ниже единицы, так как в противном случае не будет хватать катионов для построения решетки цеолитов. Наименьшие значения $y = 2 - 1$. Верхние значения этих показателей могут намного превышать величины соответствующих отношений в формулах цеолитов, в особенности при исследовании систем со щелочными катионами, которые проводили Брек, Мильтон, С. П. Жданов и др. Благодаря этому при кристаллизации из геля образуется маточный раствор, содержащий значительные количества растворенного силиката. В работах Баррера величина x ограничена $3 - 4$, $y \leq 10 - 12$; z определяет содержание воды в гелях, которое в разных исследованиях составляет от 50 до 98%.

Следует заметить, что в гелях благодаря взаимодействию углекислоты атмосферы с содержащейся в них щелочью может появляться дополнительный компонент — CO_2 . Степень вхождения углекислоты в систему обычно не определяется. Влияние углекислоты сводится лишь к некоторому уменьшению щелочности раствора, сосуществующего с кристаллами, и к связанным с этим эффектам, поскольку углекислота не участвует в составе цеолитов. Однако увеличение ее содержания может способствовать расши-

рению полей синтеза фельдшпатоидов: канкринита и «основного нозеана» (содалита), в решетки которых входит этот компонент (Сендеров, 1968).

При использовании одновалентных оснований кристаллизация, даже при $x = 1$, происходит в щелочном растворе, вероятно вследствие гидролиза исходного субстрата и кристаллов, о чем свидетельствуют замеры рН маточного раствора после опыта. В системах с двухвалентными основаниями рН маточного раствора близок нейтральному.

Исходные гели готовятся механическим смешением или смешением в растворе (после которого выпадает гель) веществ, содержащих необходимые компоненты. Одновалентные основания вводятся в систему в виде растворенных гидроокисей, а также вместе с растворами алюмината и силиката. В виде силикатов могут быть введены и некоторые органические основания (Kerr, 1966b, c). Источником двухвалентных оснований являются твердые октагидраты гидроокиси стронция и бария или окись кальция. Глинозем добавляется в виде раствора алюмината, а также свежесоажденной гидроокиси алюминия или растворов солей Al. Кремнезем вводится в виде раствора силиката щелочного элемента, в виде золя, в виде свежесоажденного силикагеля. Известен способ приготовления молекулярных сит, при котором кремний и алюминий вводятся в шихту соответственно в виде SiCl_4 и этилата Al (Bovensiepen, Wolf, 1964).

Гели могут готовиться также путем смешения этилового эфира кремниевой кислоты или кремнезоля с растворами нитратов остальных компонентов. Подобная методика требует прокаливании при $500\text{--}600^\circ$ для удаления окислов азота и спирта, образующегося при гидролизе этилортосиликата. Такая шихта используется в геохимических исследованиях (Sand et al., 1957; Ames, Sand, 1958; Koizumi, Roy, 1960; Hawkins, 1967).

Помимо гелей в качестве исходной шихты служат стекла или смеси из кремниевой кислоты, окиси алюминия, окиси кальция, гидроокиси или карбоната натрия и т. д. (Yoder, 1950; Coombs et al., 1959; Saha, 1961; Hawkins, Roy, 1963). Алумосиликатный аморфный субстрат может быть приготовлен из дегидратированных природных минералов — цеолитов, каолина или плавлением естественных минералов и пород. Использование метакаолина и плавленных алумосиликатов для синтеза молекулярных сит оказывается эффективным с экономической точки зрения и может служить основой для получения цеолитов в промышленности (Breck, 1964; Мирский и др., 1967; Howell, 1963). С этой целью может применяться и обработанный серной кислотой монтмориллонит (British Petroleum, 1965).

Другие виды природного сырья также могут использоваться при синтезе молекулярных сит, в первую очередь — природные стекла, затем диатомит.

За счет стекловатого материала вулканогенных пород цеолиты возникают и в природных условиях. Это порождает стремление воспроизвести процесс цеолитизации природных стекол. Используя естественные термальные воды, Эллис погрузил в скважину кусок обсидиана и обнаружил через 17 дней, что при 230° в нем образовался морденит (Ellis, 1960). О кристаллизации в лабораторных условиях морденита, филлипсита, анальцима и других цеолитов в результате разложения кислых природных стекол сообщали многие исследователи (DiPiazza et al., 1959; Hay, 1964; Цицишвили и др., 1966; Sand, 1967; Гогишвили и др., 1968). Цеолитизацию стекол, приготовленных путем плавления разных изверженных пород, изучал Серзале (Sersale, 1961).

Наконец геохимические задачи заставляют использовать для изучения реакций цеолитообразования и моделирования природных процессов кристаллический материал — естественные и искусственные минералы. Впервые такого рода опыты провели на рубеже прошлого и нашего веков еще Лемберг (Lemberg), Дельтер (Doelter), Тугут (Thygutt), Фридель (Friedel) (по Morey, Ingerson, 1937). Они использовали для получения цеолитов каолин, полевые шпаты, мусковит, а также цеолиты, обрабатывая их различными растворами в условиях повышенных температур и давлений.

Кристаллический материал применяется также в виде затравок, добавляемых к исходной шихте.

Надо еще упомянуть, что к изучавшимся системам нередко добавляли растворы различных солей: сульфатов, хлоридов, карбонатов и других в надежде повлиять таким образом на кристаллизацию. Эти добавки могут оказать воздействие на реакции в минералообразующем растворе. Прежде всего гидролиз солей связан со специфическими эффектами, вызываемыми изменением щелочности. Можно отметить влияние солей магния, способствующих образованию монтмориллонита и препятствующих образованию анальцима (Hawkins, Roy, 1963). В системах с дефицитом SiO_2 сульфат-ион приводит к расширению поля нозеана за счет поля цеолита NaA (Polak, Wilkosz, 1965). Фосфаты и другие комплексообразователи, связывающие алюминий, способствуют кристаллизации богатых кремнеземом цеолитов и их разновидностей (Socolu, Mobil, 1965). Из косвенных экспериментов (не синтез) устанавливается влияние концентрированного солевого раствора на температурные границы стабильности цеолитов (Hemley, 1966). Некоторые фториды использовались как минерализаторы для ускорения кристаллизации (Barrer, White, 1951; Coombs et al., 1959).

АППАРАТУРА И УСЛОВИЯ СИНТЕЗА. КОНТРОЛЬ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Синтез ниже 100° под атмосферным давлением проводится в лабораторных условиях в стеклянной химической посуде — колбах и ампулах, помещаемых на водяную или масляную баню, в термостат и т. д. Для получения молекулярных сит в промышленности используется более сложная аппаратура, которую, однако, здесь мы не рассматриваем.

При температуре выше 100° необходимо использовать сосуды высокого давления. Ими могут служить автоклавы, в которых давление создается в результате увеличения давления пара и расширения раствора при нагревании. Представление о таком автоклаве может дать схематический разрез бомбы, использованной авторами настоящей работы в экспериментах по синтезу цеолитов (рис. 23). Могут быть использованы реакторы, в которых давление паров воды создается извне.

Обычно жидкая фаза заполняет автоклав на 0,3—0,5 объема, и давление в нем изменяется от величин, отвечающих давлению насыщенных паров кристаллообразующих растворов в докритической области, до значений, соответствующих давлению паров с плотностью 0,3—0,5 г/см³ при надкритических температурах, т. е. оно варьирует от 1 атм при 100° до 500—600 атм при 450° . При создании давления извне величина его поддерживается на уровне до нескольких тысяч атмосфер.

В условиях синтеза цеолитов нержавеющая сталь, из которой обычно изготавливаются автоклавы, является достаточно стойким материалом. Может использоваться также футеровка, изолирующая реакционный объем от стенок реактора, из серебра, золота, титана, платины, тефлона. В реакторах с системой внешнего давления коррозионностойкая ампула служит для изоляции кристаллообразующей среды от этой системы. Минимальное время,

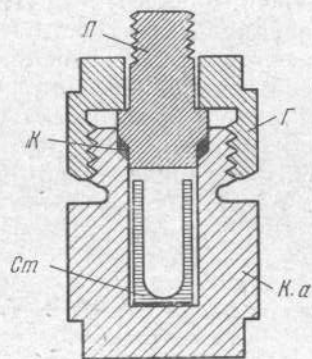


Рис. 23. Схематический разрез автоклава для кристаллизации цеолитов

П — пробка, К — медное кольцо, Ст — стакан для загрузки, Г — нажимная гайка, К. а — корпус автоклава

необходимое для образования цеолитов из аморфной шихты, — от нескольких часов до нескольких дней. Однако эксперименты могут вестись в течение нескольких недель и месяцев в системах с низкими скоростями кристаллизации или для выявления относительной стабильности фаз. Для ускорения перекристаллизации может применяться перемешивание загрузки в автоклаве (Сендеров, Хитаров, 1966).

После окончания опыта кристаллические продукты отмываются от раствора, в котором происходит кристаллизация, высушиваются и исследуются для диагностики новообразований рентгенографически, оптически под поляризационным микроскопом, химически. С этой же целью применяются также термографические, адсорбционные и электронографические измерения и наблюдения. Основной метод диагностики — рентгенофазовый анализ. Для производства рентгенографических определений необходимо использование аппаратуры, позволяющей получать диффрактограммы или дебаеграммы в области малых Θ , так как именно в этой области располагаются наиболее характерные для цеолитов, имеющих большие элементарные ячейки, пики или линии.

Остальные методы диагностики вспомогательные. Оптический метод, в частности, позволяет наблюдать габитус, иногда двупреломление, замерить угол погасания. Применение органических жидкостей дает возможность определить под микроскопом иммерсионным методом показатель преломления с точностью примерно до $\pm 0,003$. Оптические наблюдения затруднены мелкими размерами образующихся цеолитов. Поперечники зерен и сростков зерен составляют обычно микроны, десятки микронов.

Оптические, адсорбционные и термические исследования помогают определить степень раскристаллизации исходной смеси и долю участия того или иного цеолита.

Искусственным цеолитам свойственны те же кристаллические формы, что и природным. Кристаллы с кубической симметрией дают изометричные формы (рис. 24). Цеолиты, в структуре которых имеются цепочечные элементы, кристаллизуются в виде различных сростаний тонкопризматических кристаллов (рис. 25, а—г и 26, а, б). Могут наблюдаться сростки разных кристаллов (рис. 27), что, однако, не всегда внимательно контролируется.

Размер кристаллов, получающихся из гелеобразной исходной шихты при температуре около 100° , невелик — несколько микронов¹. Чтобы получить более крупный кристалл, необходимо

¹ Получаемые при синтезе по обычным схемам кристаллы цеолитов из-за их ничтожных размеров не могут быть использованы непосредственно при различных технологических процессах. Поэтому в промышленности искусственные цеолиты подвергаются грануляции с каолином и другими связующими. Разрабатываются также методы получения при синтезе поликристаллических сростков цеолитов, которые могут применяться без связующего (Мирский и др., 1967).

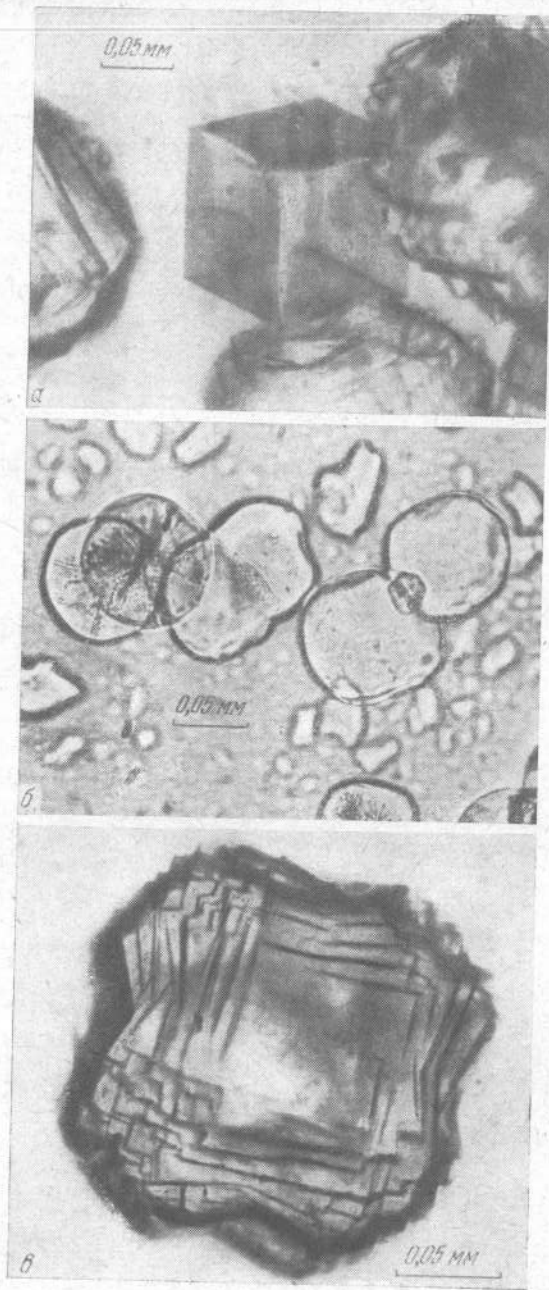


Рис. 24. Анальцим под микроскопом

применить специальную методику, при которой смешение реагентов, участвующих в реакции, происходит постепенно, в процессе кристаллизации. Одна из таких методик описана Сайриком (Сігіс, 1967). В противоположных концах петлеобразной трубки из стойкого в щелочной среде материала помещены вместе с водой алюминат и силикат натрия, разделенные друг от друга гелем, образующимся после растворения производных акриловой кислоты (карбополь-934) в растворе NaOH. Кристаллизация происходит в геле благодаря диффузии через него алюмината и силиката натрия. Трубка помещена при этом в водяную баню. Кристаллы получаемых таким способом цеолитов NaA, NaP (гарронита) и других приближаются по размерам к 100 м, что позволяет использовать их для рентгеноструктурных исследований методом монокристалла.

При более высокой температуре и в опытах достаточно большой продолжительности средний размер кристаллов цеолитов и их сростков, образующихся из гелей, достигает нескольких десятков микрон и более. Это видно из приводимых на рис. 24 и 25 фотографий цеолитов, полученных в подобных условиях.

Максимальные по размерам кристаллы цеолитов, порядка нескольких миллиметров, получают при выращивании в автоклаве с перепадом температур, вновь при отделении зоны роста (наверху автоклава) от зоны, где находится шихта (внизу). В этой нижней зоне температура выше, благодаря чему происходит растворение и перераспределение компонентов шихты в верхней, более холодной зоне в виде кристаллов. Таким способом могут быть легко получены крупные кристаллы анальцима. Проведены также удачные эксперименты по аналогичному получению натролита (Сендеров, Хитаров, 1966).

НОМЕНКЛАТУРА

В настоящее время получено значительное число искусственных цеолитов, многие из которых обладают структурами, аналогичными встречающимся у природных представителей этого семейства минералов. Однако кристаллизация искусственных цеолитов происходит в системах, которые по своему составу не столь сложны, как природные. Поэтому они по большей части имеют более простой химический состав, чем естественные.

При сравнении с природными минеральными видами искусственные цеолиты можно разбить на три группы.

В первую группу входят структурные и одновременно химические аналоги минералов, образующихся при различных геологических процессах. В эту немногочисленную группу попадают натролит, анальцим, сколецит, гейландит, т. е. минералы, обладающие простым катионным составом. Для их обозначения естественно использовать применяющиеся в минералогии названия.

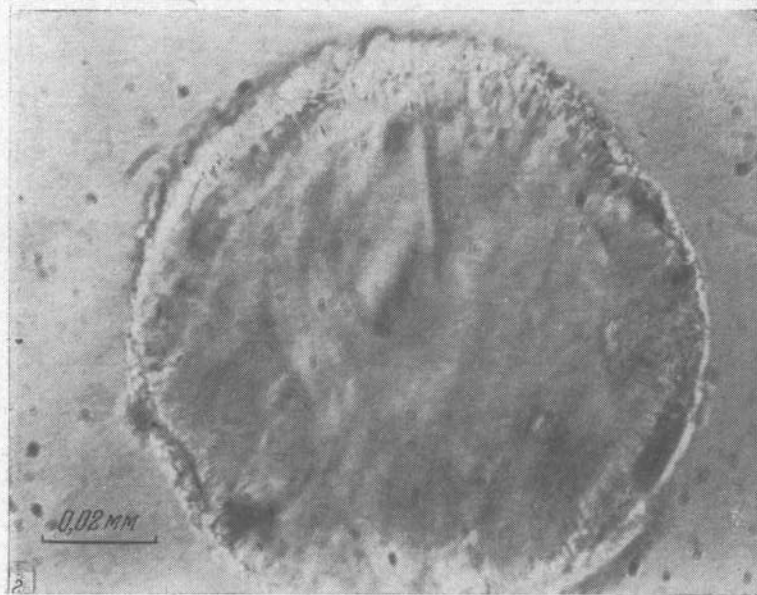
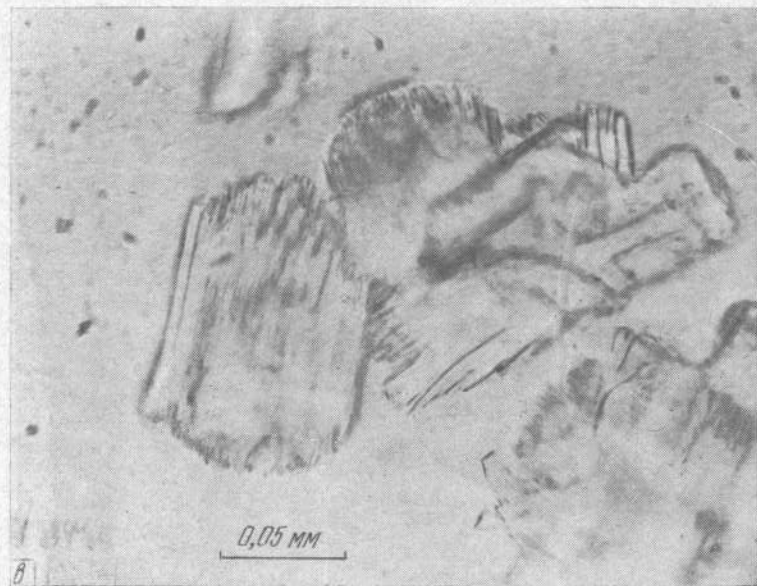
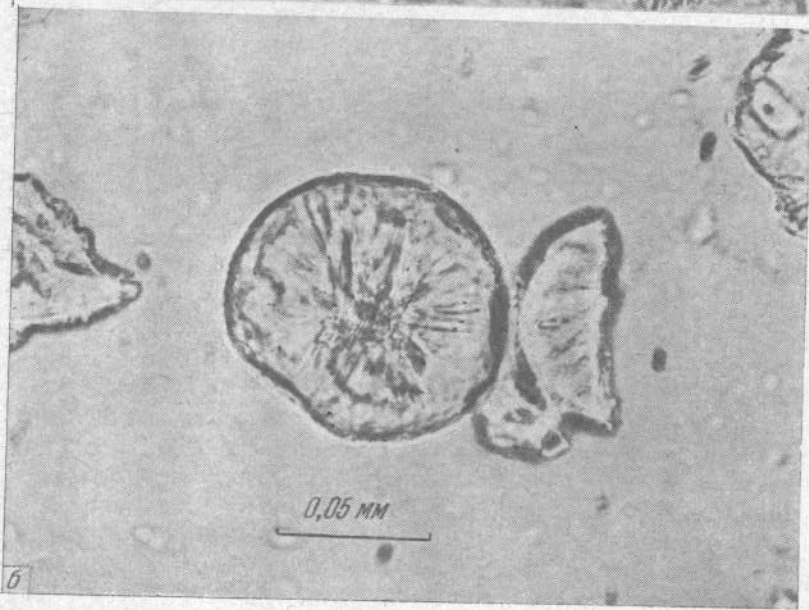
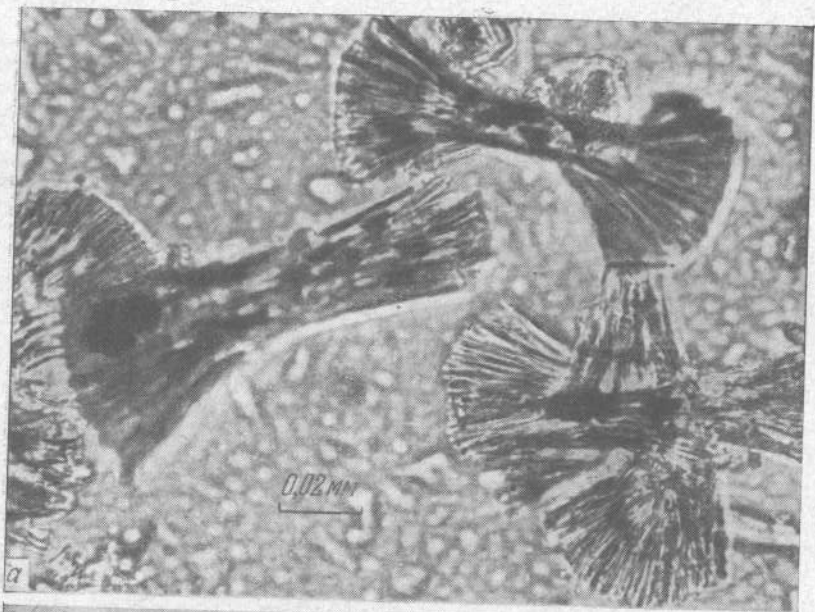


Рис. 25. Сrostки кристаллов морденита (а — в) и гарронита (г)

Продолжение рис. 25

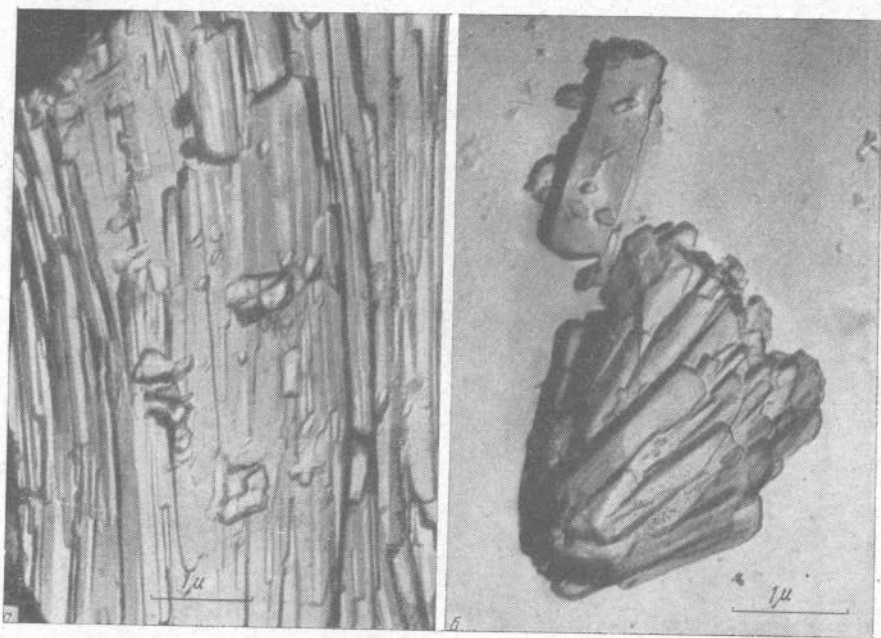


Рис. 26. Электронномикроскопические снимки морденита (а) и натролита (б)

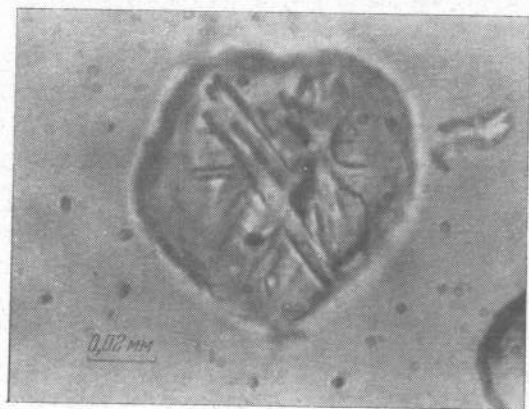


Рис. 27. Шабазит, обрастающий выделения гарронита

Вторую группу составляют структурные аналоги природных цеолитов, имеющие одинаково построенный с ними алюмокремниевый каркас, но отличающиеся от последних химическим составом, а иногда симметрией решетки. Относящиеся сюда синтетические фазы имеют или более простой, или совершенно отличный от естественных цеолитов набор катионов (например, На-морденит и Sr-морденит). Они могут отличаться также соотношением кремния и алюминия в тетраэдрическом каркасе или содержать вместо них кристаллохимически близкие германий и галлий (например, искусственный Na-фожазит и Na-[Ga, Ge]-фожазит¹). Для этих цеолитов в патентной и научной литературе часто используются буквенные обозначения, что связано с традицией, коммерческими соображениями, а также затруднениями при диагностике. Иногда это приводит к тому, что для одной фазы применяются разные буквы, и, наоборот, одна буква используется для обозначения разных минералов. Поэтому в тех случаях, когда удается установить структурную связь, здесь для синтетических образцов будут использованы названия родственных природных минералов с указанием химических и структурных особенностей первых; например: Na-шабазит — искусственная натриевая разновидность, обладающая алюмокремнекислородным каркасом, который построен аналогично каркасу природного Са, Na, К-цеолита того же названия; кубический вайрацит и др.

К третьей группе следует отнести цеолиты, которые не могут быть сопоставлены с какими-либо природными минералами. Кристаллическое строение некоторых из них расшифровано. Поэтому они вместе с цеолитами первой и второй групп могут быть рассмотрены на основе кристаллохимической классификации минералов этого семейства. В последнюю группу попадает также ряд минералов с неизвестной структурой. Все эти фазы обозначаются индексами, предложенными синтезировавшими их авторами.

СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

В тех случаях, когда изучение кристаллизации цеолитов носит систематический характер, результаты синтеза изображаются на различного рода диаграммах. Для графического изображения полей кристаллизации в литературе было использовано несколько способов. В многочисленных работах по синтезу Баррер широко применил диаграммы, на которых показано расположение полей кристаллизации в зависимости от температуры и соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходной смеси. Очевидно, эти координаты

¹ Элементы, взятые в квадратные скобки, входят в состав цеолитного каркаса.

недостаточны, чтобы однозначно отобразить состав системы, число компонентов в которой превышает 2, если только за исключением этих двух компонентов содержания остальных не фиксированы определенным образом. Это подчеркивали С. П. Жданов с соавторами (1965), которые использовали для нанесения на график условий кристаллизации в четырехкомпонентной системе треугольную диаграмму Гиббса — Розебома, показывающую соотношение $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ в системе, фиксируя их общее содержание или, что то же самое, содержание воды, а также температуру. Аналогичные построения применяли еще раньше Реджис с соавторами (Regis et al., 1960) и Брек (Breck, 1964) (рис. 28 и 29, а, б). На этих диаграммах изображались и молярные, и весовые соотношения компонентов.

С точки зрения удобства построения и лучшей наглядности может оказаться более целесообразным применить для изображения состава системы не барицентрические координаты, а прямоугольные декартовы и строить диаграммы по методу, близкому методу Скрейнемакерса, используемому для водно-солевых систем. Подобный метод был использован для представления полей синтеза цеолитов из натриевых алюмосиликагелей, изученных в условиях относительно продолжительной кристаллизации (от нескольких недель до нескольких месяцев) (рис. 30—33, а, б; Сендеров, 1968).

Поля синтеза изображены в проекции на плоскость $NaAlSi_3O_8 - SiO_2 - Na_2O$. В начале координат помещается точка, отвечающая 100% условно выбранного компонента $NaAlSi_3O_8$, а точки, соответствующие 100% SiO_2 и Na_2O , относятся в бесконечность соответственно на осях абсцисс и ординат. По этим осям откладываются в произвольно выбранном масштабе молярные отношения SiO_2/Al_2O_3 и Na_2O/Al_2O_3 .

Графики построены для температур 300, 240, 180 и 135° и фиксированных содержаний кристаллообразующих компонентов ($Na_2O + Al_2O_3 + SiO_2 = 20 \pm 3$ и 45 ± 5 вес.%). Остающиеся 77—83 и 50—60% веса исходных гелей приходится на содержание в них летучих, в основном H_2O , а также 1—3% CO_2 , входящей в них из атмосферы благодаря взаимодействию со щелочью. Давление в автоклавах равнялось давлению насыщенных паров растворов, образующихся из исходных гелей наряду с кристаллическими продуктами.

Помимо полей цеолитов на графиках (рис. 30—33) показаны поля других сопутствующих им при синтезе фаз — альбита, кварца, содалита, канкринита, нефелинового гидрата-I.

Особенностью синтеза многих цеолитов из аморфной исходной шихты является образование ими твердых растворов — фаз переменного состава, в частности с меняющимся соотношением компонентов SiO_2/Al_2O_3 . Составы этих фаз проектируются на графиках линиями, параллельными оси абсцисс.

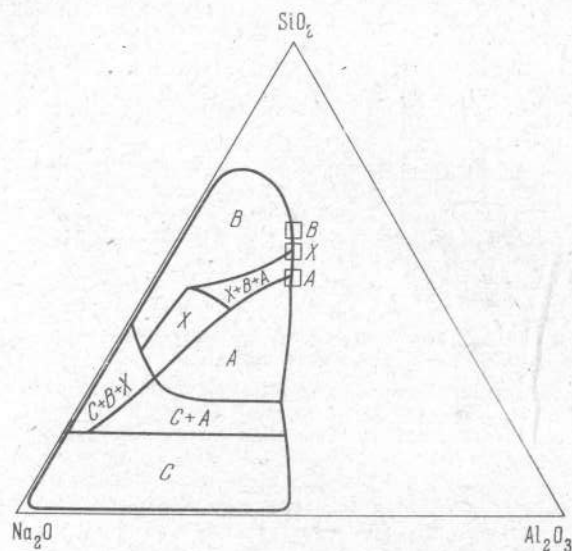


Рис. 28. Поля кристаллизации натриевых цеолитов на треугольной диаграмме, показывающей молярные соотношения компонентов в исходном геле. Содержание воды в геле 90—98 мол.%. Состав цеолитовых фаз показан квадратами (по Breck, 1964)

A — цеолит A; X — цеолит X, бедный SiO_2 фозазит, B — цеолит B, аналогичный цеолиту P Баррера, Na-гарронит; C — гидроксил-содалит

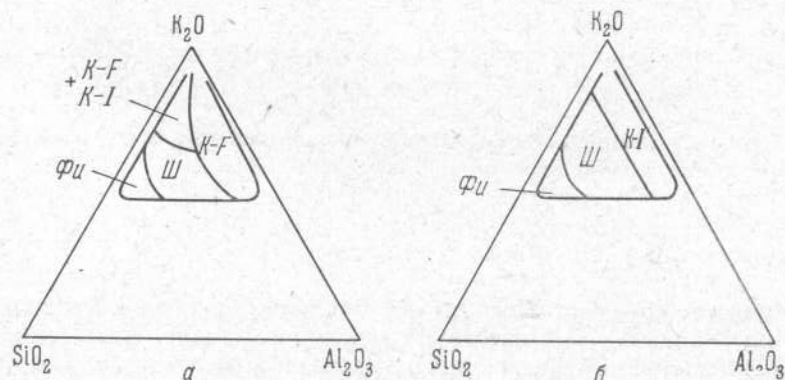


Рис. 29. Поля кристаллизации в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при 90° по Овсеянью и Жданову (1965) в зависимости от состава гелей (вес.%)
а — 70% H_2O в исходном геле, б — 90% H_2O ; Фц — филлипсит, Ш — шабазит, K-I — цеолит K-I, K-F — цеолит K-F

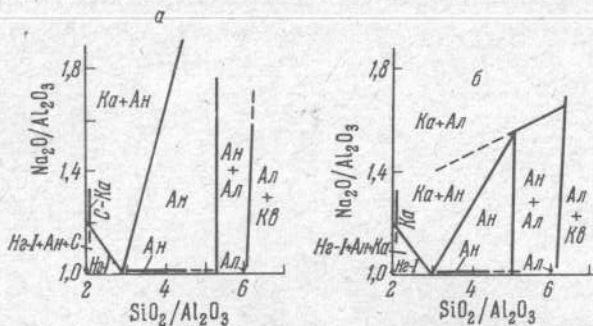


Рис. 30. Поля кристаллизации цеолитов из натриевых алюмосиликагелей при 300° (указаны также составы синтезированных фаз)

По осям координат — мольные отношения компонентов в системе.

К рис. 30—33:

a — исходные гели с концентрацией окислов $\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 20 \pm 3$ вес. %, *b* — с концентрацией 45 ± 3 %.

A — цеолит А, *Al* — альбит, *Am* — аморфное вещество, *An* — анальцит. *Гa* — гарронит, *Ka* — канкринит, *Kв* — кварц, *M* — морденит, *Hz-I* — нефелиновый гидрат-I. *C* — содалит, *Ш* — шабазит, *Ш-Гм* — шабазит-гмелинит. В скобках — цеолиты, образование которых вместе с фельдшпатоидами экспериментально не было обнаружено, но предполагается на основании допущения о том, что состав последних по относительному содержанию кремнезема не достигает составов цеолитов

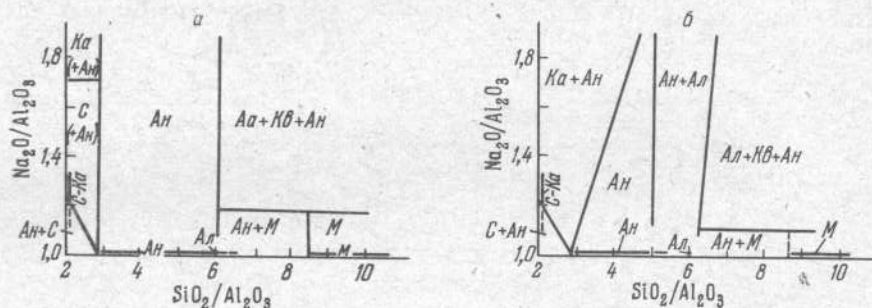


Рис. 31. Поля кристаллизации цеолитов из натриевых алюмосиликагелей при 240°

СОСТАВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

Качественный состав цеолита определяется системой, в которой он был получен. Но существуют некоторые общие черты химизма, количественных отношений компонентов, на которых следует остановиться. Прежде всего можно указать на только что отмеченную особенность — способность образовывать твердые растворы. Так, из всех натриевых цеолитов, получаемых синтезом из аморфной шихты, только цеолит А имеет приблизительно

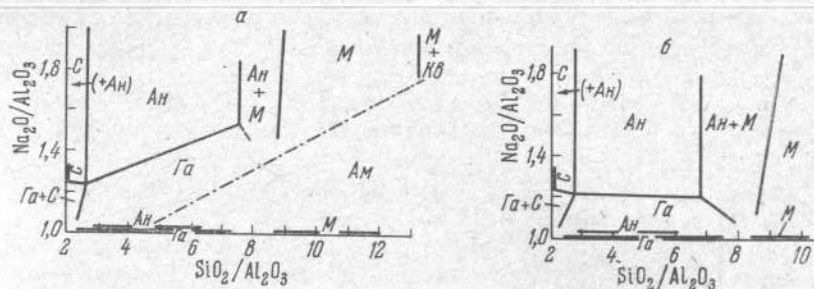


Рис. 32. Поля кристаллизации цеолитов из натриевых алюмосиликагелей при 180°

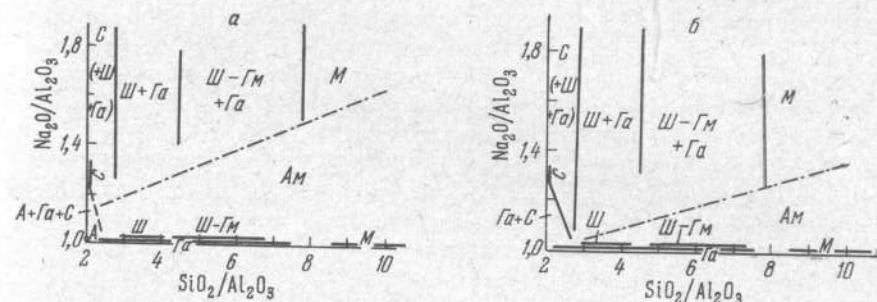


Рис. 33. Поля кристаллизации цеолитов из натриевых алюмосиликагелей при 135°

постоянный состав, и соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в нем около 2. Могут быть получены разности цеолита А с повышенной величиной указанного соотношения, однако для этого требуется введение в решетку дополнительных ионов тетраметиламмония.

Цифра 2 по кристаллохимическим причинам, рассмотренным в главе I, является нижним пределом для соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах. Верхним пределом будет величина 12, достигаемая в искусственном Na-мордените.

Кроме натриевых цеолитов, фазы с переменным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ известны для калиевых и калий-натриевых цеолитов — шабазита, филлипсита, фожазита, эрионита и др. Однако существование подобных твердых растворов не исключено для искусственных цеолитов, образующихся в других системах и не изученных химически. Калиевые цеолиты характеризуются по сравнению с натриевыми более узким интервалом изменения соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. § 2).

Помимо твердых растворов, между различающимися по относительному содержанию SiO_2 и Al_2O_3 конечными членами, непо-

средственно синтезом в смешанно-катионных системах могут быть получены твердые растворы различных катионных форм цеолитов: Ca,Na-анальцимы и мордениты, Na,K-шабазиты, филлипситы, гаррониты, эриониты, цеолиты типа K,Na-F. Имеются предположения, однако, что образование Na,K-цеолитов в ряде случаев может быть связано со вторичным процессом ионного обмена после кристаллизации в системе первоначально гомощелочной формы (Овсейян, Жданов, 1965).

Для Na,Ca-разностей допускается полная смесимость конечных членов. Среди Na,K-цеолитов — филлипсита, эрионита, гарронита — смесимость наблюдалась для ограниченного интервала составов. Известны твердые растворы поллукита и анальцима $\text{Na}_x\text{Cs}_{1-x}\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Отметим еще одну особенность состава синтетических цеолитов. Промытые до нейтральной и даже слабощелочной реакции (рН 7—9) продукты кристаллизации в натриевых и калиевых системах вопреки требованиям кристаллохимии обнаруживают дефицит катионов щелочных элементов (10—15%) по сравнению с количеством алюминия в каркасе. Это кажущееся нарушение объясняется гидролизом кристаллов и вхождением протонов в той или иной форме в решетку цеолита вместо щелочей. Во избежание интенсивного гидролиза и даже разложения образца отмывку цеолитов от щелочного маточного раствора целесообразно прекращать при рН промывных вод 9—12.

Изменение состава искусственных цеолитов влечет за собой изменение физических характеристик их кристаллов. Так, уменьшение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, увеличение $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ приводят к возрастанию показателя преломления. Относительное увеличение числа атомов Al в каркасе приводит также к увеличению параметров элементарной ячейки из-за большей величины радиуса иона Al^{3+} по сравнению с Si^{4+} .

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Результаты по синтезу цеолитов указывают, что образование многих из них возможно при использовании лишь определенных исходных материалов. Максимальное число искусственных цеолитов образуется из аморфной шихты.

В системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ анальцим синтезируется из гелей и стекол в широкой области составов, охватывающей интервал в несколько сот градусов (Barrer, White, 1952; Barrer et al., 1959a; Сендеров, 1968 и др.). В том же примерно диапазоне составов, но при более низкой температуре ($<250^\circ$) кристаллизуется Na-гарронит — искусственный цеолит группы филлипсита, обозначаемый обычно NaP, а приблизительно при $100-150^\circ$ и более низких температурах — цеолиты группы шаба-

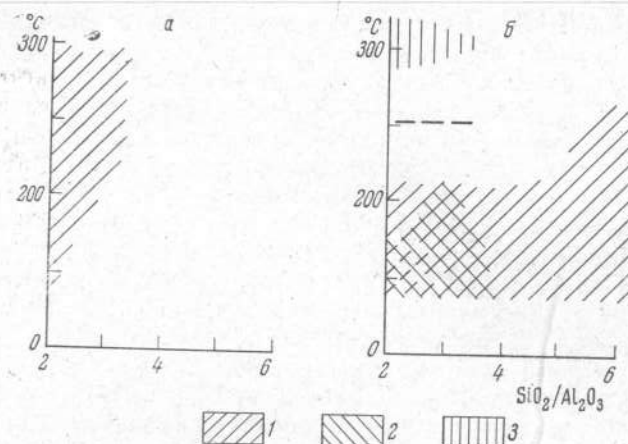


Рис. 34. Схема перекристаллизации природных минералов при взаимодействии с водой и растворами хлорида и гидроксида натрия

По оси абсцисс — мольные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходных минералах и их смесях; а — область появления анальцима при взаимодействии минералов с нейтральными растворами; б — поля появления новообразований при взаимодействии со щелочными растворами (показана примерная верхняя температурная граница поля кристаллизации натролита); прерывистой штриховкой отмечается неоднозначность идентификации анальцима, образующегося в крайне незначительных количествах в соответствующих условиях; 1 — анальцим, 2 — натролит, 3 — канкринит

зита, фожазита (X и Y), цеолит А. Из богатых кремнеземом гелей или стекол образуется Na-морденит.

Положение границ полей синтеза перечисленных цеолитов несколько меняется в зависимости от применения различных видов исходных материалов, способа их приготовления и времени кристаллизации. В частности, роль различных способов изготовления исходного геля и продолжительности кристаллизации при получении фожазита и гарронита эффективно продемонстрировал Керр (Kerr, 1968). Но при раскристаллизации разных видов аморфной шихты не образуется натролит — широко распространенный натриевый цеолит. Его удалось синтезировать из гелей лишь после введения в них затравки этого минерала. Натролит был получен также путем перекристаллизации нефелина и смесей нефелина с альбитом в щелочных растворах (рис. 34; Сендеров, Хитаров, 1966). Опыты по перекристаллизации натриевых алюмосиликатов были проведены в широком интервале составов исходной шихты, которая приготавливалась из природных нефелина $((\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4)$, альбита $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$, натролита $(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, анальцима $(\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$, их смесей друг с другом и с кварцем. Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ней изменялось от 2 до 10. Однако из-за медленности скоростей перекристаллизации одно-

значно диагностируемые новообразования получены для ограниченного интервала составов (рис. 34, а, б). Тем не менее результаты этих опытов свидетельствуют, что гарронит, цеолиты группы шабазита, морденит, легко кристаллизующиеся из аморфного исходного материала, не появляются из кристаллической шихты. В последнем случае из цеолитов образуются лишь натролит и анальцим — фазы, представляющие натриевые цеолиты и в природных условиях. Состав анальцима при этом не обнаруживает таких широких колебаний, как при кристаллизации из гелей, когда $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ может выходить даже за пределы 3 и 6. Здесь соотношение изменяется максимально от 3 до 4,5, приближаясь таким образом, к составу идеального анальцима.

Роль разного исходного материала демонстрируется и на примере кальциевых цеолитов. В экспериментах по их получению из аморфного материала также образуется значительное число цеолитов: вайрацит, Са-гарронит, Са-морденит, эпистильбит, гейландит (и Са-клиноптилолит), Са-шабазит (из аморфизованного гейландита).

Разные способы приготовления аморфной шихты здесь также оказывают влияние на положение областей синтеза в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Barrer, Denny, 1961b). Но еще более четко различия проявляются при использовании в качестве исходных материалов кристаллических Са-цеолитов. В результате их перекристаллизации образуется лишь вайрацит (Koizumi, Roy, 1960; Hoss, Roy, 1960).

Получение сколецита, кальциевого представителя группы натролита, как и в натриевой системе натролита, оказывается возможным только при использовании затравки. Другой широко распространенный в природе кальциевый цеолит — ломонтит вообще не синтезируется — ни с затравкой из гелей, ни с затравкой из кристаллического материала. Образование его из дегидратированного нагреванием ломонтита же (Kiryama et al., 1956; Coombs et al., 1959) может быть связано с кристаллизационной памятью исходного образца.

ЭФФЕКТЫ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ, ВРЕМЕНИ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТОВ

Температурный интервал синтеза цеолитов простирается от комнатных температур до нескольких сот градусов. Однако образование вплоть до высоких температур характерно лишь для ограниченного числа цеолитов: анальцима ($\sim 600^\circ$), вайрацита ($\sim 450^\circ$); остальные синтезируются при температуре ниже 400° . Внутри этого температурного диапазона можно отметить некоторые закономерности появления цеолитов, связанные с особенностями состава их самих и систем, в которых они образуются.

Большинство натриевых и калиевых цеолитов образуются при температуре ниже 200° , и эта область наиболее перспективна для поисков новых молекулярных сит в этих катионных формах (Жданов, Бунтарь, 1962; Breck, Flanigen, 1967).

В системах со щелочноземельными катионами температуры синтеза выше. Например, Са-морденит, вайрацит (при избытке кремнезема в системе), Са-шабазит и Са-гарронит образуются при более высоких температурах, чем изоструктурные натриевые формы в сопоставимых условиях (температуры образования вайрацита и анальцима сравниваются в системах, содержащих кремнезем в избытке по сравнению с количеством, необходимым для образования этих цеолитов).

При неизменном составе системы температурная последовательность появления цеолитов определяется степенью их гидратации. С понижением температуры кристаллизуются более гидратированные цеолиты, например, анальцим — Са-гарронит — На-шабазит — На-фожазит.

Интервал изменения давления при синтезе цеолитов — от 1 атм при 100° и более низких температурах до нескольких тысяч атмосфер. Немногочисленные экспериментальные результаты не свидетельствуют о существенном сдвиге реакций кристаллизации при колебаниях величины этого параметра при какой-то определенной температуре от давления насыщенных паров до 2000—3000 атм (Coombs et al., 1959).

Важным фактором при синтезе цеолитов является продолжительность кристаллизации. Скорости реакций в системах разного состава различны. Из смесей, богатых щелочами и бедных кремнеземом, цеолиты образуются за несколько часов при относительно невысоких температурах, порядка 100° (например, молекулярное сито NaA). Увеличение содержания в системах SiO_2 , замена щелочных элементов на щелочноземельные приводят к увеличению времени синтеза до нескольких дней и недель даже при относительно повышенных температурах, порядка $200-300^\circ$ и более. Еще значительно возрастает длительность периода, необходимого для появления новообразований, при применении вместо аморфной шихты кристаллического исходного материала.

Влияние продолжительности кристаллизации сказывается также потому, что выпадающие первыми кристаллы могут перекристаллизовываться в условиях опыта в более устойчивые формы. Благодаря этому из продуктов кристаллизации исчезают На-фожазит, кубическая разновидность цеолита Р (гарронита), канкринит (Regis et al., 1960); цеолит А замещается гарронитом, а последний анальцимом (Taylor, Roy, 1964). Время, необходимое для стадии перекристаллизации, больше, чем время синтеза первых кристаллов, образующихся из аморфного субстрата и являющихся исходным материалом в этой стадии.

СИНТЕЗ ОБОГАЩЕННЫХ КРЕМНЕЗОМ РАЗНОСТЕЙ

При синтезе цеолитов одна из важных проблем — получение обогащенных кремнеземом форм, обладающих повышенной кислотостойкостью и другими ценными свойствами. Главную роль играет при этом использование исходного материала, содержащего кремнезем в высокорекреационной аморфной форме (Сомбс et al., 1959; Сендеров, 1963; Hawkins, 1967). Соотношение компонентов в системе также оказывает влияние на кристаллизацию высококремнистых цеолитов.

Очевидно, что образованию таких форм должно способствовать увеличение содержания SiO_2 в исходной шихте. Однако и другие факторы могут облегчать или затруднять вхождение в решетку цеолита дополнительных количеств кремнезема. При использовании алюминий алюмосиликагелей щелочных элементов и сохранении остальных переменных постоянными существенную роль играет содержание в них щелочи.

Щелочной элемент входит в решетку цеолитов и других каркасных алюмосиликатов в количестве, определяемом количеством атомов алюминия. Остальное его содержание в системе (избыточное) будет приходиться на жидкую фазу. Поэтому изменение доли содержания компонента R_2O , которая не может быть связана с Al_2O_3 (т. е. изменение отношения $x = \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исходных составах), должно характеризовать относительное изменение щелочности сосуществующего с кристаллами раствора.

Однако в начале кристаллизации щелочность раствора будет определяться общим, а не избыточным содержанием основания. Поэтому если выпавшие первоначально кристаллы не приходят в равновесие с остаточным раствором, продукты после опыта представляют результат кристаллизации в каком-то интервале значений щелочности. Условия кристаллизации могут быть, следовательно, охарактеризованы каким-то средним значением концентрации основания в этом интервале. При неизменных концентрации геля и соотношении в нем SiO_2 и Al_2O_3 эта величина будет приблизительно линейно зависеть от относительного содержания щелочного компонента ($x = \text{R}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) в исходном материале.

При постоянных x и $y = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ уменьшение содержания воды в гелях также должно приводить к увеличению щелочности раствора вследствие его концентрирования.

Влияние изменения щелочности кристаллообразующей среды иллюстрируется опытами по синтезу Na-морденита и анальцима (рис. 35 и 36). Из рис. 35 видно, что с увеличением количества Na_2O в системе фазы или ассоциации фаз, богатые SiO_2 , вытесняются менее богатыми, в частности вместо морденита кристаллизуется анальцим (Сендеров, 1963). Если образуется единственная твердая фаза переменного состава, то, как показывают данные

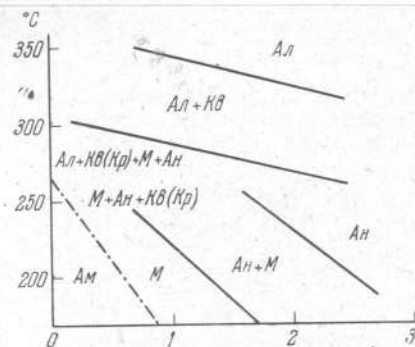


Рис. 35. Схема кристаллизации геля с мольным соотношением окислов $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = (1 + x') : 1 : 10$ при общей концентрации их 20 вес. %

Обозначения те же, что на рис. 30—33; Кр — кристобалит. На схеме показаны кристаллы, образующиеся в качестве первых новообразований из геля в опытах продолжительностью одни сутки ($t > 250^\circ$) — одна неделя ($t < 250^\circ$)

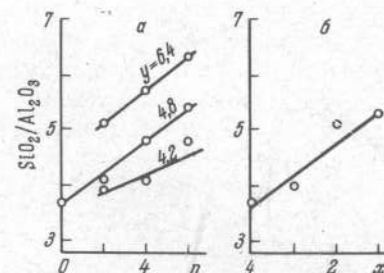


Рис. 36. Мольные отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в анальцимах, синтезированных при 250° за 2—4 суток, в зависимости от количества избыточной Na_2O в исходной смеси

Исходные смеси: а — $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 + n\text{HCl}$, б — $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2$

по анальцимам, полученным при 250° (рис. 36), увеличение щелочности приводит к кристаллизации обедненных кремнеземом разностей (Сендеров, 1965б). Щелочность в этих опытах регулировалась добавлением в исходную смесь разных количеств гидроксида натрия (рис. 36, б) или нейтрализацией ее избытка соляной кислотой (рис. 36, а).

Эти результаты находятся в согласии с данными С. П. Жданова с соавторами (1963) по искусственным Na-фожазитам (рис. 37). Наиболее кремнистые фожазиты образуются в относительно обедненной Na_2O и обогащенной SiO_2 части системы. В указанной работе также отмечено, что при постоянных отношениях $y = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $x/z = \text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ увеличение y/z («концентрации кремнезема в исходном геле») приводит к повышению отношения Si/Al в кристаллах. Это и понятно, поскольку нетрудно убедиться в том, что хотя x/z остается постоянным, увеличение y/z означает уменьшение концентрации избыточной Na_2O в растворах, образующихся из геля вместе с кристаллами. Щелочность этих растворов одинакова только в самом начале кристаллизации. По мере ее протекания кристаллы, образующиеся из гелей с большей концентрацией кремнезема, должны связывать относительно большее количество Na_2O .

Можно следующим образом суммировать влияние изменения состава геля $x\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ на появление обогащенных

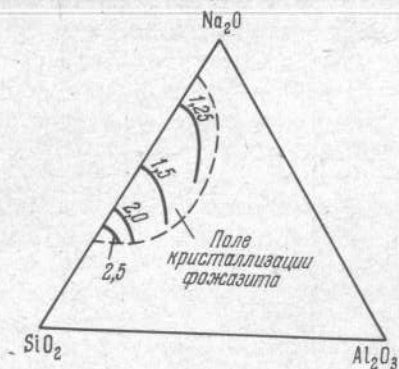


Рис. 37. Изменение атомного отношения Si : Al в синтетических фожазитах в зависимости от состава исходных гелей (вес. %). Содержание H₂O 85%. По Жданову и др. (1963)

Пунктиром ограничено поле кристаллизации фожазита

SiO₂ цеолитов: увеличение y при $x, z = \text{const}$, уменьшение x при $y, z = \text{const}$, увеличение z при $x, y = \text{const}$ приводит к образованию более кремнистых фаз. Естественно, что совместное изменение этих факторов связано с более сложными эффектами.

В связи с этими требованиями к синтезу обогащенных цеолитов (морденита, Y, эрионита, L и др.) при их получении применяется для составления исходных смесей коллоидный кремнезем в виде геля или золя, а не растворы силикатов щелочных элементов (Breck, Asaga, 1960a; Сендеров, 1963; Dominé-Berges, Dominé, 1964; Пигузова и др., 1965; Николина и др., 1966; Sand, 1967; Breck, Flanigen, 1967).

Заметим также, что повышение содержания SiO₂ и уменьшение щелочи в гелях приводят к замедлению времени кристаллизации. Поэтому оптимальные условия синтеза наиболее высококремнистых цеолитов (таких, как морденит) могут находиться при относительно повышенных температурах, выше 100° (Хитаров и др., 1967).

В системах с основаниями щелочноземельных элементов эффекты изменения щелочности при изменении содержания компонента RO ограничены низкой основностью соответствующих гидроксидов и их невысокой растворимостью. Но поскольку замена компонента R₂O на RO должна привести к относительному уменьшению pH раствора, возникающего при гидролизе исходной смеси, в подобных системах создаются благоприятные возможности для получения всех наиболее обогащенных SiO₂ цеолитов — морденита, феррьерита, клиноптилолита (Hawkins, 1967).

Эффекты щелочности на соотношение в составе цеолитов SiO₂/Al₂O₃ объясняются влиянием этого фактора на относительную концентрацию в минералообразующем растворе активной формы кремнезема, в частности уменьшением этой концентрации при росте pH, и, следовательно, ионизации кремнекислоты. Более подробно этот механизм рассмотрен в следующей главе.

На указанное соотношение будет влиять и активность участвующих в кристаллизации растворенных форм алюминия. Поэтому связывание алюминия в комплексы, например, фосфатные: Na₃[Al(PO₄)₂] или Na₆[Al(PO₄)₃], приведет к повышению отношения SiO₂/Al₂O₃ в кристаллах. На этом явлении основан еще один способ получения обогащенных SiO₂ разновидностей цеолитов (Socony Mobil, 1965). В качестве комплексообразователей помимо фосфатов предложено использовать арсенаты, тартраты, цитраты, фитаты, ЭДТА, сульфаты, перхлораты, которые в виде различных солей добавляются в исходную шихту.

§ 2. ИСКУССТВЕННЫЕ ЦЕОЛИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПУТЕМ СИНТЕЗА И ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В этом параграфе дан перечень синтетических цеолитов, составленный на основе сообщений, опубликованных в научной и патентной литературе начиная с 40-х годов. Более ранние работы (Morey, Ingerson, 1937) из-за неоднозначности в диагностике цеолитов можно использовать лишь для подтверждения результатов, полученных впоследствии.

Синтетические цеолиты рассматриваются на основе той же кристаллохимической классификации, которая использована при описании природных цеолитов. Однако здесь отдельно рассматриваются не только разные минеральные виды, но и их отличающиеся по составу разновидности, получающиеся обычно в весьма несходных условиях. Указываются химические, кристаллохимические и оптические характеристики искусственных цеолитов, доступные из упомянутой литературы. Если таковые отсутствуют, в соответствующих графах таблиц стоит прочерк.

В таблицах указываются пределы составов твердых растворов цеолитов, если они определены, и соответствующие им колебания оптических и рентгенографических характеристик или средние значения этих параметров в соответствующем интервале составов.

Формулы состава искусственных цеолитов не учитывают возможный гидролиз их кристаллов и принимается, что в их составе $(R^{II}, R^I)_2O/Al_2O_3 = 1$.

Рентгенограммы искусственных цеолитов, если они отличаются от таковых для природных образцов, приведены в Приложении.

В тексте, сопровождающем таблицы, приводятся также некоторые условия синтеза, указывается вид исходной шихты и особенности ее состава. Если тот или иной цеолит в разных работах синтезирован при различных температурах, указывается общий температурный интервал его получения.

Если давление не приводится, подразумевается, что синтез проходил при давлении насыщенного пара кристаллообразующего раствора или плотности надкритического флюида 0,3—0,5 г/см³.

Не указывается время синтеза, которое колеблется в зависимости от температуры состава и вида исходной шихты, как отмечалось в предыдущем параграфе, в пределах несколько дней — несколько недель.

Номенклатура цеолитов дается в соответствии с принципами, разобранными в предыдущем параграфе. Следует заметить, что все возможные коммерческие марки молекулярных сит, приготовленных на основе упоминающихся ниже искусственных цеолитов, не могли быть указаны.

ГРУППА АНАЛЬЦИМА

Таблица 9. Искусственные цеолиты группы анальцима

Обозначение	Состав	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптическая характеристика
Анальцим	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Кубический $a_0 = 13,751 - 13,665$	Квадратные, шестиугольные, восьмиугольные, округлые в плане образования. Изотропный; $N = 1,494 - 1,482$
Вайрацит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Тетрагональный $a_0 = 13,62$ $c_0 = 13,56$ Кубический $a_0 = 13,62$	Двупреломляющие кристаллы $N_{\text{ср}} = 1,496$ Изотропный $N = 1,493$
Na, Ca-анальцим (вайрацит)	—	—	—
Sr-вайрацит	—	Кубический $a_0 = 13,74$	Сферические образования
Na, Sr-анальцим (вайрацит)	—	—	—
К-анальцим	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Кубический $a_0 = 13,79$	$N = 1,490$
Na, Cs-анальцим (поллуцит)	$(\text{Na}_x\text{Cs}_{1-x})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2x\text{H}_2\text{O}$	—	—

Анальцим. Этот цеолит, являющийся аналогом широко распространенного в природе минерала, легко кристаллизуется в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в очень большом интер-

вале составов и температур, при использовании различного исходного материала — аморфного и кристаллического. Кристаллы искусственного анальцима образуют твердые растворы, крайние составы которых указаны в табл. 9. Эти пределы были определены Саха (Saha, 1959, 1961).

Интервал составов может быть несколько более широким, и нами получены анальцимы с величиной $a_0 = 13,648 \pm 0,002 \text{ Å}$ (Сендеров, 1968). Поскольку значение a_0 — ребра кубической элементарной ячейки — является функцией состава анальцима, экстраполируя данные Саха, можно принять, что соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в этих кристаллах равно примерно $6,6^1$. Значительно более широкие колебания состава анальцима указывали Гизр с соавторами (Guzer et al., 1957). Они сообщили о получении кристаллов этого минерала, в которых упомянутое соотношение варьировало от 2 до 10. Однако какие-либо подробности синтеза таких образцов авторы не привели, и их утверждение пока не подтверждено довольно многочисленными исследованиями синтеза цеолитов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Анальцимы кристаллизуются начиная с температуры примерно 100° . В качестве примера можно указать на получение этого цеолита при 90° под действием раствора NaOH на каолин (Foster, Feicht, 1946).

Положение верхней температурной границы зависит от состава этого минерала. Анальцим, близкий по соотношению компонентов наиболее часто встречающемуся в природе составу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, стабилен до температур около 500° . Эксперименты проводились при давлениях паров воды порядка нескольких тысяч атмосфер (рис. 42; Yoder, 1950; Sand et al., 1957; Saha, 1961; Greenwood, 1961; Peters et al., 1966). Максимальной температурной устойчивостью (до 600° с лишним при давлении несколько тысяч атмосфер) обладает состав, в котором $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : (3,25 - 3,5)$. В среде, содержащей избыточный кремнезем, где могут образоваться обогащенные SiO_2 разности анальцима, этот минерал синтезируется в гидротермальных условиях вплоть до $300 - 400^\circ$. Однако максимальная температура термодинамической устойчивости анальцима в такой среде не может быть выше, согласно заключениям, основанным на различных экспериментальных методах (Campbell, Fyfe, 1965; Hemley, 1966; Сендеров, 1968), $150 - 240^\circ$.

Вайрацит. Этому искусственному минералу приписывается такая же формула, как у природного вайрацита. Однако, поскольку он может быть получен в широкой области составов исходных гелей, в которых соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьирует от 3 до 9,

¹ Законченные авторами после сдачи рукописи книги в печать эксперименты показали, что отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе синтетических анальцимов может достигать 8,2.

не исключено, что это соотношение колеблется и в самих кристаллах. Вайрацит образуется также в результате перекристаллизации природных и искусственных цеолитов. Его появлению из гелей благоприятствует введение затравки кварца.

Кристаллизация искусственного вайракита происходит в двух модификациях: тетрагональной и кубической, причем последняя более высокотемпературная. Она появляется лишь при температуре выше 300—350°. В общем температурный интервал синтеза этого минерала составляет приблизительно 250—450° в диапазоне давлений от давлений насыщенного пара в докритической области и нескольких сотен атмосфер в надкритической до нескольких тысяч атмосфер (Ames, Sand, 1958; Coombs et al., 1959; Koizumi, Roy, 1960; Hoss, Roy, 1960; Barrer, Denny, 1961b; Harada et al., 1966 и др.). Путем синтеза может быть получен непрерывный ряд от Ca- к Na-разностям анальцима (Coombs et al., 1959; Nakajima, Koizumi, 1964a). Однако ионный обмен не приводит к образованию таких разностей (Barrer, 1950).

К-анальцим кристаллизуется в интервале температур 200—450° при использовании гелеобразного исходного материала, свойства его зависят от температуры получения (Barrer, Baynham, 1956). Приведенные в табл. 9 характеристики относятся к разности, которая получена при 200°. У К-анальцима, синтезированного при 450°, $a_0 = 13,70 \text{ \AA}$, а показатель преломления 1,485.

К-анальцим в отличие от Na-анальцима и вайракита синтезируется в узкой области составов исходных гелей ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5 - 6$) и легко замещается лейцитом (KAlSi_2O_6) при добавлении в исходную смесь гидроокиси калия.

Помимо лейцита из гелей может быть синтезирован ряд других безводных минералов со структурой каркаса, аналогичной структуре анальцима: Rb-анальцим, Tl-анальцим, поллуцит (Cs-анальцим) (Barrer et al., 1953). Таким образом, калий разграничивает катионы небольшого радиуса, которые могут входить в полости анальцимовой структуры вместе с водой, и крупные катионы, не оставляющие в этих полостях достаточно места для молекул H_2O .

В смешанных натриево-цезиевых гелях может кристаллизоваться Na,Cs-анальцим (поллуцит), который содержит воду в количестве, пропорциональном числу атомов натрия в решетке (Barrer, McCallum, 1954).

Sr-вайрацит невоспроизводимо получен из водного геля с соотношением $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 3$ при 380° (Barrer, Marshall, 1964a) и из прокаленного геля с указанным соотношением, равным 1 : 1 : 6, в присутствии затравки кварца при 360° (и 1000 атм) (Hawkins, 1967). Обозначение «вайрацит» используется для этого цеолита, поскольку он содержит двухвалентный катион, и оно, конечно, условно.

Из гелеобразных смесей примерно в тех же условиях T и P может быть синтезирован и Na,Sr-анальцим (Hawkins, 1967).

ГРУППА НАТРОЛИТА

Несмотря на широкое распространение в природе цеолитов этой группы, синтез их затруднен, и лишь недавно удалось получить однозначно диагностированные натролит и сколецит. Это связано, очевидно, с особенностями строения данных минералов, в которых алюминий и кремний распределены упорядоченно.

Томсонит, который частично разупорядочен, синтезируется легче. Он получен в формах различного состава.

Таблица 10. Искусственные цеолиты группы натролита

Обозначение	Состав	Оптическая характеристика
Натролит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Тонкопризматические кристаллы, двупреломляют; $N_{\text{cp}} = 1,485$ ($N'_g = 1,489$, $N'_p = 1,482$); удлинение +, погасание \perp
Сколецит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$N_{\text{cp}} = 1,513$
Ca-томсонит	—	—
Ca-[Ga, Al, Si]-томсонит	—	—
Na-[Ga, Si]-томсонит	—	—
Na-[Ga, Ge]-томсонит	—	—

Натролит получен при 100—200° и давлении до нескольких сот атмосфер путем перекристаллизации нефелина с альбитом, натролита же, а также синтеза из гелей в присутствии затравки (Сендеров, Хитаров, 1966). По-видимому, натролит образуется также из сильно щелочных алюмосиликатных растворов, возникающих при взаимодействии концентрированной гидроокиси натрия с обсидианом (Гогшвили и др., 1968).

Путем перекристаллизации кальциевых цеолитов также может образоваться фаза, рентгенографически отвечающая натролиту (Hoss, Roy, 1960). Сообщалось и о том, что гидротермальная обработка аморфизованного нагреванием натролита приводила вновь к образованию этого цеолита, количество которого, однако, уменьшалось с увеличением длительности кристаллизации (Koizumi, Kiriamo, 1957).

Сколецит получен из прокаленного геля состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ в присутствии затравки при 230—285° и 1000 атм давления паров воды (Koizumi, Roy, 1960).

Таблица 11. Искусственные цеолиты группы филлипсита

Обозначение	Состав	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптическая характеристика
<i>Цеолиты типа филлипсита-гармотома</i>			
К-филлипсит (К-М, W)	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (3-5) SiO_2 \cdot (3-5) H_2O$	К-М — ромбический (?) W — кубический $a_0 = 20,05$	Снопобразные, сферолитовые, крестообразные сростки двупреломляющих кристаллов; $N_{ср} = 1,492$ — 1,486; удлинение —
Гармотом	—	Моноклинный (?)	Крестообразные сростки
К, Na-филлипсит	—	—	—
К, Ca-филлипсит	—	—	—
К, Ba-филлипсит	—	—	—
Ca-филлипсит	—	—	—
Li-филлипсит	—	—	—
Li, Na-филлипсит	—	—	—
Na-филлипсит (Na-P3)	—	Ромбический $a_0 = 14,1$ $b_0 = 14,0$ $c_0 = 9,8$	Сростки в виде палочек и крестов
<i>Гаррониты</i>			
Na-P1 (B)	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-7) SiO_2 \cdot (3-6) H_2O$	Кубический $a_0 = 10,06$	Округлые зерна, радиально-лучистые сростки и сферолиты; $N = 1,490-1,461$ (двупреломляют — псевдокубические)
Na-P2	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (3,2-4,0) SiO_2 \cdot 5H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 10,11$ $c_0 = 9,82$	Сростки неправильной формы $N_{ср} = 1,482-1,472$
Na, K-P	—	—	—

Таблица 11 (окончание)

Обозначение	Состав	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптическая характеристика
Na-[Al, Ge]-P Ca-P (CASH-II)	— —	— Тетрагональный $a_0 = 10,10$ $c_0 = 9,89$	— $N_{ср} = 1,510$
Ca, N(CH ₃) _x H _{4-x} -P NH ₄ -P N (CH ₃) _x H _{4-x} -P	— — —	Кубический — Кубический $a_0 = 10,02$	— — —
Sr-югаваралит	—	Моноклинный $a_0 = 13,48$ $b_0 = 13,84$ $c_0 = 10,10$ $\beta = 111^\circ 41'$	Игольчатые кристаллы

Ca-томсонит синтезирован при температурах 200—300° и давлениях до 3000 атм из стекол состава анортита ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), стекла состава безводных произита ($4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) и пренита ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$), а также гелей со сходным соотношением $CaO : Al_2O_3 : SiO_2$ (Goldsmith, 1952; Coombs et al., 1959; Barrer, Denny, 1961b). Из галлийсодержащего анортитового стекла образуется Ca-[Ga, Al, Si]-томсонит, в котором Al частично замещен Ga (Goldsmith, 1952). Возможно также, что томсонит, образующийся из эпидотового стекла (Coombs et al., 1959), является железосодержащим. Na-[Ga, Si]- и Na-[Ga, Ge]-томсониты получены при 100° из натриевых галлосиликатных и галлогерманатных гелей (Barrer et al., 1959a).

ГРУППА ФИЛЛИПСИТА

Все указанные в табл. 11 цеолиты несомненно принадлежат к кристаллохимической группе филлипсита. Однако в ряде случаев отнесение их к тем или иным конкретным представителям этой группы до известной степени условно. Например, искусственные филлипситы имеют сходные рентгенограммы с природными образцами филлипсита и гармотома, но одновременно у них обнаруживаются дополнительные сильные линии (см. Приложение). В некоторых случаях, предположительно, эти отличия можно связать с наличием примесей, в частности шабазита, кристаллизующегося в сходных условиях.

Следует указать и на определенную условность подразделения на филлипсит и гармотом искусственных цеолитов, относящихся к одному и тому же структурному типу. За исключением чисто бариевой разности здесь остальные катионные формы этого типа структур имеют общее название «филлипсит».

К-филлипсит известен также как цеолит К-М (Barrer, Vaughan, 1956; Овсепян, Жданов, 1965). Идентичную рентгенограмму имеет цеолит W, которому приписывается, однако, кубическая решетка (Milton, 1961a).

Название филлипсит, а не изоструктурный с ним гармотом, предпочтительнее для данной фазы, поскольку для первого характерен калий.

К-филлипсит синтезируется при температурах 75—350° из водных калиевых алюмосиликагелей. При температуре выше 200° оптимальный выход наблюдается для гелей с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ и $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Для синтеза при более низких температурах требуется использование гелей, относительно более богатых кремнеземом и гидроокисью калия, хотя содержание щелочи остается относительно невысоким (см. рис. 29).

К-филлипсит (гармотом) может быть получен также путем гидротермальной обработки при 310—320° и 1000 атм цеолита К-Р, полученного ионным обменом из Na-P (гарронита) (Taylor, Roy, 1964).

Из смешанно-катионных гелей легко кристаллизуются **К, Na-филлипситы** (К, Na-M) (Barrer et al., 1959a; Taylor, Roy, 1964; Овсепян, Жданов, 1965).

Гармотом. Этот искусственный цеолит отождествляется с природным гармотомом не только на основании сходства рентгенограмм, но и по содержанию в решетке Ва.

Синтезируется из геля $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5-8)\text{SiO}_2 + aq$ при 200—250° (Barrer, Marshall, 1964b).

Гармотомовая фаза легко образуется также при перекристаллизации полученных путем ионного обмена цеолитов: Ва-Р, Ва-гмелинита, Ва-филлипсита, Ва-жисмондина в диапазоне температур до 200—250° при 1000 атм. Аналогичным путем в сходных условиях могут быть приготовлены и **К, Na-, К, Са-, К, Ва-, Са-, Li-, Li, Na-разности** цеолита типа филлипсита-гармотома (Hoss, Roy, 1960; Taylor, Roy, 1964).

В литературе имеются также сообщения о получении филлипситоподобных минералов в результате разложения природного шабазита при 200—250° в гидротермальных условиях (Coombs et al., 1959) и в результате реакций вулканических стекол или стекол, приготовленных путем плавления пород, со щелочными растворами (DiPiazza et al., 1959; Sersale, 1961; Hay, 1964; Sersale et al., 1965).

Na-филлипсит. Этот цеолит, обозначаемый Na-P3, был получен Баррером и другими невоспроизводимо при 250° из геля $3\text{Na}_2\text{O} \cdot$

$\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 + aq$ (Barrer et al., 1959a). Рентгенографически похож на К-М. Сообщалось о кристаллизации подобной фазы при 100° (Regis et al., 1960). Однако в остальной довольно обширной литературе по синтезу цеолитов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ сведения о получении Na-филлипситов отсутствуют.

Приводимая Реджисом с соавторами формула ромбического Na-P [$0,6\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot (7-8)\text{H}_2\text{O}$] заставляет сомневаться, что ими был проанализирован достаточно чистый продукт.

Две другие разности искусственных цеолитов типа Р рентгенографически ближе всего к природному гаррониту. Структурное родство подтверждается также тем, что цеолиты P2 могут быть получены из природного гарронита непосредственно путем ионного обмена (Taylor, Roy, 1964). Вместе с тем цеолиты Na-P1 и Na-P2 обладают одинаковой кристаллической структурой и отличаются лишь симметрией решетки. Они могут быть связаны друг с другом обратимыми структурными переходами. Кубические согласно рентгенограммам кристаллы Na-P1 могут обнаруживать оптическую анизотропию, что свидетельствует о псевдокубичности таких разностей (Сендеров, 1968).

В дальнейшем при использовании символа Р без цифровых индексов будут подразумеваться разности, структурно родственные P1 и P2, т. е. гаррониту. Заметим, что эти цеолиты в различных катионных формах обозначались как синтетические «гармотомы», «филлипситы» (Barrer, 1966; Hoss, Roy, 1960; Жданов, 1965), цеолиты В (=Na-P1) (Milton, 1961b; Saha, 1961), отмечалось их сходство с жисмондитом (Breck, Flanigen, 1967).

Пределы составов Na-P1 приведены в табл. 11 на основании расположения поля его кристаллизации (рис. 31, а, б) и более широкие, чем определенные непосредственно аналитически. О широком интервале изменения состава этого цеолита свидетельствуют значительные колебания показателя преломления, уменьшающегося с увеличением содержания кремнезема в цеолите. Систематическое изучение параметров ячейки должно, по-видимому, выявить также отклонения величины a_0 от среднего (табл. 11).

Данные по составу и показателям преломления Na-P2 приведены Тейлором и Роем (Taylor, Roy, 1964). Предложенное Реджисом с соавторами (Regis et al., 1960) значение показателя преломления тетрагонального Р (1,493) неправдоподобно высоко, поскольку предполагается, что $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в его составе равно 8 (возможно также, что эта величина завышена).

Na-гаррониты (Na-P или NaP) синтезируются при 60—250° из гелей очень различного состава (Barrer et al., 1959a). Увеличение времени кристаллизации приводит к сужению температурного поля образования Na-гарронита, который в этом случае не образуется при 240° (рис. 32). Известно также, что удлинение времени и увеличение щелочности среды благоприятствуют кристаллизации вместо кубической тетрагональной разности (Regis

et al., 1960; Сендеров, 1968). Отмечалось образование гарронитов из стекол при давлении до 2000 атм при 200° (Saha, 1961) и при 90—95° (Цицишвили и др., 1966).

При температурах, близких 100°, из смешанных Na,K-гелей легко образуется Na,K-гарронит, а путем перекристаллизации Na-[Al,Ge]-цеолита А — натриевый водный алюмогерманат со структурой гарронита Na-[Al,Ge]-P (Barrer et al., 1959a).

В системах с другими катионами также кристаллизуются цеолиты, аналогичные по строению гаррониту.

Са-гарронит кристаллизуется из смесей с соотношением CaO : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : (2—8), составленных при использовании стеклообразного SiO₂ (Barrer, Denny, 1961b) и из прокаленных гелей под давлением 1000 атм (CASH-II) (Koizumi, Roy, 1960). Широкий диапазон исходных составов позволяет допустить возможность образования твердых растворов. Т синтез 200—290°.

Цеолит Ca,N(CH₃)_xN_{4-x}-P может быть получен при 250° из кальциевых водных гелей, подщелоченных гидроокисью тетраметиламмония: CaO·Al₂O₃·(5—8)SiO₂·3N(CH₃)₄OH + aq. В качестве катионов в этот цеолит, кроме Са, входят образующиеся в результате гидролиза производные иона N(CH₃)₄⁺ (Barrer, Denny, 1961b).

Наконец, цеолиты типа P образуются из гелей, составленных из алюмосиликатного субстрата и следующих оснований: NH₄OH, N(CH₃)₃OH, N(CH₃)₂NH₂OH, N(CH₃)₃NOH и N(CH₃)₄OH. Они кристаллизуются при 250—300° и соотношении SiO₂/Al₂O₃ в гелях от 2 до 8 (Barrer, Denny, 1961a).

Сг-югаваралит. Этот цеолит, как и его природный аналог, мы относим к группе филлипсита. Синтезируется из гелей с соотношением окислов SrO : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : (5—9) при 250—370° и давлениях от давлений насыщенных паров до примерно 1500 атм (Barrer, Marshall, 1964a, 1965; Hawkins, 1967).

ГРУППА ЛОМОНТИТА

Синтез распространенного в природе ломонтита чрезвычайно затруднен. Имеются лишь краткие указания о его появлении при гидротермальной обработке ниже 310—320° аморфизованного нагреванием природного образца этого же цеолита (Kiryama et al., 1956; Coombs et al., 1959).

ГРУППА МОРДЕНИТА

Na-морденит, как и многие другие искусственные цеолиты, оказался фазой переменного состава (Сендеров, 1968). Он получается из смесей, содержащих в той или иной форме аморфный кремнезем: гелей, стекол, окислов.

Таблица 12. Искусственные цеолиты группы морденита

Обозначение	Состав	Сингония, параметры элементарной ячейки, А	Оптическая характеристика
Na-морденит	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·8,5SiO ₂ ·5H ₂ O—Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·12SiO ₂ ·7H ₂ O	Ромбический a ₀ = 18,5 b ₀ = 20,3 c ₀ = 7,5	Параллельные и радиально-лучистые сростки тонкопризматических кристаллов. Слабое двупреломление; погасание ⊥, удлинение —; N _{ср} = 1,467—1,460
Ca-морденит	CaO·Al ₂ O ₃ ·10SiO ₂ ·7H ₂ O	a ₀ = 18,5 b ₀ = 20,3 c ₀ = 7,55	Тонкопризматические кристаллы
Sr-морденит	SrO·Al ₂ O ₃ ·10SiO ₂ ·7H ₂ O	a ₀ = 18,5 b ₀ = 20,3 c ₀ = 7,52	Снопобразные сростки тонкопризматических кристаллов
Na-феррьерит	—	—	Двупреломляет; погасание ⊥, удлинение +; N _{ср} = 1,469
Ca-феррьерит	—	—	—
Sr-феррьерит	—	Ромбический a ₀ = 19,013 b ₀ = 14,134 c ₀ = 7,478	N _g = 1,488, N _p = 1,473
Эпистильбит	—	Моноклинный a ₀ = 15,0 b ₀ = 17,0 c ₀ = 10,25 β ≈ 90°	Пластинчатые кристаллы, двупреломляют N _{ср} = 1,509, N _g — N _p = 0,007
Бикитаит	—	—	—

Условия получения Na-морденита детально изучил Баррер (Barrer, 1948b), который указал, что этот цеолит синтезируется из гелей, приблизительно отвечающих ему по соотношению компонентов (Na₂O : Al₂O₃ : SiO₂ ≈ 1 : 1 : 10), в интервале температур 210—330°, всегда, правда, с примесью анальдима и кварца. Эти температурные условия синтеза морденита были подтверждены в ряде других исследований при давлениях, которые могли достигать 1000—2000 атм (Barrer, White, 1952; Ames, Sand, 1958;

Barrer et al., 1959a; Coombs et al., 1959; Файф и др., стр. 274, 1962; Dominé-Berges, Dominé, 1964). Позднее была показана возможность более низкотемпературного получения мономинерального Na-морденита в более щелочной области (Сендеров, 1963; Хитаров и др., 1967). Граница этой низкотемпературной области, как стало известно из патентной литературы (Norton, 1965; Reid, 1967) и недавно сообщил Сенд (Sand, 1967), опускается вплоть до 70°. При этом Сенд подчеркнул, что морденит, получаемый при высоких температурах, так же как природный, не обнаруживает молекулярноситовых свойств, которые можно было бы ожидать, исходя из строения его каркаса. Широкие каналы, образуемые в структуре двенадцатичленными кольцами тетраэдров, в нем каким-то образом блокированы, возможно аморфным веществом, и только низкотемпературные разности могут сорбировать достаточно большие молекулы, такие, как бензол и гексан.

Искусственный морденит в натриевой и получаемой из нее путем кислотной обработки водородной форме представляет значительный интерес для промышленности (Norton..., 1962; Norton, 1965; Лишкинд и др., 1967). Известен и как зеолон (zeolon).

Са-морденит синтезируется из аморфных исходных материалов при более высоких температурах, чем натриевая разность, приблизительно при 350—450° и давлениях до 2500 атм (Ames, Sand, 1958; Barrer, Denny, 1961b; Coombs et al., 1959; Hawkins, 1967).

Путем прямого синтеза может быть получен ряд переходных разностей между Na- и Са-морденитом. При получении более натриевых разностей температура синтеза постепенно снижается (Ames, Sand, 1958; Coombs et al., 1959; Nakajima, Koizumi, 1964a).

Широкий интервал изменения состава гелей, в которых $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ может меняться от 4 до 10, позволяет предположить существование твердых растворов Са-морденита.

Sr-морденит. Синтез этой фазы осуществлен из стронциевых алюмосиликагелей, соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в которых меняется в тех же пределах, что и при синтезе Са-морденита. Температурный интервал синтеза 250—415°, давление до 2500 атм (Barrer, Marshall, 1964a; Hawkins, 1967).

Na-феррьерит. Фаза, имеющая рентгенограмму, сходную с рентгенограммой феррьерита, получена при 240° из обогащенных кремнеземом натриевых алюмосиликагелей (Сендеров, 1963).

Са-феррьерит был синтезирован из гелей, в которых $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:1:7$, при 350—370° и 1000—1700 атм (Hawkins, 1967).

Sr-феррьерит хорошо кристаллизуется из водных гелей состава $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : n\text{SiO}_2$, где $7 \leq n \leq 9$, при 340—400° и давлении до 1700 атм (Barrer, Marshall, 1964a, 1965; Hawkins, 1967). Отмечается, что образованию этого цеолита благоприятствует увеличение содержания воды в системе. Sr-феррьерит упоминали также Керр (Kerr, 1963) и Баррер (Barrer, 1966) как стронциевый цеолит группы морденита с объемноцентрированной ячейкой.

По дебаеграмме сходна с феррьеритом фаза Z, полученная из аморфных смесей в Na,Ca-системе, до 330° (Coombs et al., 1959).

Эпистильбит. Этот редкий в природе цеолит легко синтезируется из аморфной исходной шихты в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур приблизительно 200—350° и давлении несколько тысяч атмосфер при соотношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3-7$ (Buchner, Sand, 1958; Coombs et al., 1959; Koizumi, Roy, 1960).

Бикитаит был получен при 250° (1000 атм) из приготовленного ионным обменом Li,Na-гмелинита (Hoss, Roy, 1960).

ГРУППА ГЕЙЛАНДИТА

Таблица 13. Искусственные цеолиты группы гейландита

Обозначение	Состав	Сингония; параметры элементарной ячейки	Оптическая характеристика
Гейландит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Аналогичен природному образцу	—
Ca, Na-гейландит	—	—	—
Sr-гейландит	—	—	—
Ва-клиноптилолит	—	—	—
Li-клиноптилолит	—	—	—

Разделение на гейландит и клиноптилолит на основании рентгенографических данных затруднено из-за структурной аналогии этих минералов. Поэтому для синтетических представителей этой группы используются обозначения, предложенные впервые получившими их авторами, хотя для гейландита и Sr-гейландита применялись также названия Са-клиноптилолит и Sr-клиноптилолит.

Гейландит был получен из гелей и стекол состава $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (5-7)\text{SiO}_2 (+aq)$ или аморфизованного нагреванием образца этого цеолита при температурах порядка 200—380° и давлении 1000—2800 атм (Coombs et al., 1959; Koizumi, Roy, 1960; Hawkins, 1967). Отмечалось также, что примерно в тех же условиях могут быть получены Са,Na-гейландиты (Nakajima, Koizumi, 1964a).

Sr-гейландит синтезируется из разнообразных аморфных смесей, соотношение окислов $\text{SrO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ в которых изменяется в широких пределах — от 1:1:4 до 1:1:10 при 250—360° и давлении от давления насыщенных паров до нескольких тысяч атмосфер (Barrer, Marshall, 1964a; Hawkins, 1967).

Ва-клиноптилолит образуется только из шихты, для составления которой использован прокаленный коалин. Температура син-

теза 300—360°, давление несколько тысяч атмосфер. Кристаллизации Ва-клиноптилолита, как Са- и Sr-клиноптилолитов (гейландитов), способствует введение затравки клиноптилолитов (Hawkins, 1967).

Li-клиноптилолит кристаллизуется из литиевых, обогащенных кремнеземом алюмосиликагелей при 250—300° и 600—1250 атм, и присутствие Na делает невозможным его образование (Ames, 1963).

ГРУППА ШАБАЗИТА

Таблица 14. Искусственные цеолиты группы шабазита

Обозначение	Состав	Параметры элементарной ячейки, Å	Оптическая характеристика
Na-шабазит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3,5 - 4,3) \text{SiO}_2 \cdot (6-7) \text{H}_2\text{O}$	$a_{\text{гекс}} = 13,8$ $c_{\text{гекс}} = 15,0$	Тонкопризматические и сферические образования, слабо дупреломляют $N_{\text{ср}} = 1,470-1,465$
К-шабазит	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,0 - 4,2) \text{SiO}_2 \cdot (4-6) \text{H}_2\text{O}$	$a_{\text{ромбоэдр}} = 9,52$ $\alpha = 93^\circ 20' - 94^\circ$ $(a_{\text{гекс}} = 13,85 - 13,9; c_{\text{гекс}} = 15,4-15,3)$	Сферические слабодупреломляющие образования; $N_{\text{ср}} = 1,490-1,465$
Na, К-шабазит	—	—	—
Са-шабазит	—	—	—
Sr-шабазит	—	$a_{\text{гекс}} = 13,67$ $c_{\text{гекс}} = 15,49$	Сферические образования
Na-цеолит S, сходный с гмелинитом	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,6 - 5,9) \text{SiO}_2 \cdot (6-7) \text{H}_2\text{O}$	$a_{\text{гекс}} = 13,7$ $c_{\text{гекс}} = 10,0$	—
Na-шабазит-гмелинит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \sim(4 - 6) \text{SiO}_2 \cdot (5-8) \text{H}_2\text{O}$	—	Сферолиты, не обнаруживающие дупреломления $N_{\text{ср}} = 1,464-1,456$
Sr-шабазит-гмелинит	—	—	—
$\text{Ca}_x(\text{CH}_3)_{4-x}\text{NH}_x$ шабазит-гмелинит	—	—	—
Na, К-эрионит	$[(0,1-0,8) \text{Na}_2\text{O} \cdot (0,9-0,2) \text{K}_2\text{O}] \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6,4 - 7,4) \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ромбическая ячейка $a_0 = 6,62; b_0 = 11,5; c_0 = 15,1^*$	—

* Возможна гексагональная ячейка, так как $6,62 \cdot \sqrt{3} = 11,5$; причем $6,62 \times 2 = a_{\text{гекс}}$ природного эрионита.

Na-шабазит может быть получен из щелочных гелей с умеренным содержанием кремнезема (рис. 30). Синтезировавшие его авторы называли Na-шабазит также цеолитом E (Жданов, Бунтарь, 1962; Жданов, 1965). С этой фазой идентичен цеолит, обозначаемый в патентной литературе буквой R (Milton, 1962), в чем можно убедиться, сравнивая их рентгенограммы. Температура синтеза Na-шабазита 90—140°, однако в присутствии затравки, которой служили кристаллы натролита, шабазит кристаллизовался вплоть до 175° (Сендеров, Хитаров, 1966).

К-шабазит (К-Г) синтезируется из гелей, представление о составе которых дает рис. 29. Температура синтеза 90—200°. Из смешанных натриево-калиевых алюмосиликагелей могут быть получены Na, К-шабазиты (Bagger, Baynham, 1956; Овсейан, Жданов, 1965). К ним же на основании рентгенографических характеристик следует отнести цеолит D, имеющий состав $(0,4-0,6)\text{Na}_2\text{O} \cdot (0,6-0,4) \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (4,5-4,9)\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Breck, Milton, 1961).

Са-шабазит образовывался при гидротермальной обработке дегидратированных гейландита (Kiryama et al., 1956) и ломонтита (Coombs et al., 1959) соответственно при 200 и 240°.

Sr-шабазит кристаллизовался ниже 200° из гелей $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 + aq$ при $2 \leq n \leq 4$ (Bagger, Marshall, 1964a).

Шабазит получен также из стекол, приготовленных плавлением трахиандезитовых и лейкофонолитовых пород, при их обработке в гидротермальных условиях слабыми растворами КОН (Sersale, 1961).

Na-цеолит S, предложенный в качестве молекулярного сита Бреком (Breck, 1962), имеет рентгенограмму и рассчитанные на основании ее параметры ячейки, весьма сходные с параметрами ячейки гмелинита. Отличие сводится к появлению на рентгенограмме сильной линии для $d = 7,12 \text{ Å}$ (см. Приложение), что может быть связано и с примесью, например, легко образующегося в этой системе Na-гарронита (NaP). Цеолит S получен из гелей, более богатых кремнеземом по сравнению с гелями, из которых синтезируется Na-шабазит, при температурах, близких 100°. Образованию S благоприятствует введение в гель кремнезема в виде золя, а не силиката натрия.

Na-шабазит-гмелинит. На рентгенограммах этой фазы присутствуют линии и шабазита, и гмелинита (см. Приложение). По аналогии с имеющими такую же рентгенографическую характеристику природными образцами ее можно считать микрорастанием мельчайших кристаллических индивидов этих двух цеолитов (Сендеров, Шишакова, 1967). Подобная фаза, как и указанный выше цеолит Брека, обозначенная S, была получена Баррером с сотрудниками (Bagger et al., 1959a), и ее рентгенограмма сравнивалась с рентгенограммой «гмелинита», использованного Штрунцем (Strunz, 1956) в качестве примера указанного сростания.

В дальнейшем для нее и отмечаемых ниже аналогичных структур с другими катионами применялось название гмелинит, которое, в свете сказанного, недостаточно точно. Фаза, рентгенографически идентичная цеолиту S Баррера, в патентной литературе предлагалась под названием цеолит U (Kvetinskas, 1966).

Na-шабазит-гмелинит, как и гмелинитоподобный цеолит Брека, кристаллизовался из более богатых кремнеземом гелей (рис. 30), чем просто шабазит, при температурах 100—150° (Сендеров, 1963, 1968).

Sr- и Ca, (CH₃)_{4-x}NH_x-шабазит-гмелиниты были получены из стронциевых и кальциевых водных алюмосиликагелей при 200° (Barrer, Marshall, 1964a; Barrer, Denny, 1961b). Во втором случае в качестве минерализатора в систему вводилось органическое основание (CH₃)₄N·ОН. Поэтому в состав кристаллов в качестве дополнительного катиона входил ион тетраметиламмония или его производные, образующиеся в результате гидролиза в водном растворе.

Na, K-эрионит, описанный в патентной литературе под названием цеолит Т, синтезируется из обогащенных кремнеземом умеренно щелочных натриево-калиевых гелей при 100—150° (Breck, Asaga, 1960a). Детали синтеза эрионита разрабатывали С. П. Жданов и Б. Г. Новиков (1966), В. Я. Николаина с соавторами (1966) и Л. И. Пигузова с соавторами (1966).

ГРУППА ФОЖАЗИТА

Na-фожазит. Искусственные фожазиты обычно разделяются на обедненные кремнеземом разности X и обогащенные — Y (Breck, Flanigen, 1967). Пограничными составами являются фожазиты с соотношением SiO₂/Al₂O₃ = 3. Цеолит Na-X (или NaX) известен также как «сито Линде 13X» в отличие от кальциевой формы этого молекулярного сита, получаемой из натриевой ионным обменом, — «сита Линде 10X».

X и Y синтезируются около 100°, но X может быть приготовлен и при существенно более низкой температуре — до 25°. В случае Y-наряду с исходными гелями, полученными при участии растворов силиката натрия, используются гели, в которые кремнезем введен в виде золя или силикагеля.

Состав Na-фожазита зависит от соотношения компонентов в исходном геле, что иллюстрирует диаграмма, построенная С. М. Ждановым с соавторами (рис. 37).

Помимо натриевых фожазитов при температуре около 100° могут быть получены натриево-калиевые и тетраметиламмониевые фожазиты, точнее цеолиты X (Barrer, Denny, 1961a; Овсепян, Жданов, 1965), а также обогащенный SiO₂ Na, Mg-фожазит (Cornelius et al., 1968).

Таблица 15. Искусственные цеолиты группы фожазита

Обозначение	Состав	Сингония, параметры элементарной ячейки, А	Оптическая характеристика
Na-фожазит (X и Y)	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(2—6) SiO ₂ ·(6—8) H ₂ O	Кубический a ₀ = 25,0—24,6	Изометричные зерна N = 1,460—1,445
Na, K-фожазит	—	—	—
Na, Mg-фожазит	—	—	—
Na-[Al, Ge]-фожазит	—	—	—
Na-[Ga, Ge]-фожазит	—	—	—
N (CH ₃) ₄ -фожазит	—	Кубический a ₀ = 24,85	—
Na-A	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(1,8—2) SiO ₂ ·4,5H ₂ O	Кубический a ₀ = 12,32	Изометричные зерна N = 1,471
Na, K-A	—	—	—
Na-[Al, Ge]-A	—	—	—
Na-[Ga, Ge]-A	—	—	—
N (CH ₃) ₄ , Na-A ZK-4)	0,3 Na ₂ O·0,7 [N (CH ₃) _{4-x} NH _x] ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·7H ₂ O — Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·4,5H ₂ O	Кубический Для среднего состава с SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 3,3 a ₀ = 12,16	—
ZK-5	(0,4—0,6) Na ₂ O·(0,6—0,4) C ₈ H ₁₈ N ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(3,5—5,1) SiO ₂ ·z H ₂ O	Кубический a ₀ = 18,72	—
K-L	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·(5—7) SiO ₂ ·6H ₂ O	Гексагональный a ₀ = 18,4 c ₀ = 30,2	—
K, Na-L	—	—	—
Гидросодалит (Ж)	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2,1H ₂ O	Кубический a ₀ = 8,9	Изометричные зерна N = 1,492
Гидроканкринит	—	—	N _{ср} = 1,490

Na-A (NaA). Этот цеолит, который не имеет природных аналогов, хотя и синтезируется легко при 20—140° из обедненных кремнеземом гелей (рис. 28), впервые получен Мильтоном (Milton, 1959a). NaA обозначается так же, как «сито Линде 4A», а форма

CaA, получаемая ионным обменом, — «сито Линде 5A». NaA может быть получен и из дегидратированного каолина, вулканического стекла, из плавленных алюмосиликатов (DiPiazza et al., 1959; Howell, 1963; Мирский и др., 1967). Для цеолитов NaA, полученных при участии в качестве исходного материала метакаолина, использовалось также обозначение Z-12, а для полученного из аналогичной шихты NaX — Z-14 (Maher, 1963; Maher, Nealon, 1963).

Описаны синтезы цеолитов типа A смешанно-катионного состава — Na,K-A (Овсеян, Жданов, 1965).

$N(CH_3)_4$, Na-A(ZK-4). Путем кристаллизации гелей, содержащих в качестве основания гидроокись тетраметиламмония, могут быть приготовлены цеолиты, изоструктурные с A (Barrer, Denny, 1961a). Они характеризуются повышенным отношением Si/Al в каркасе. В полостях решетки цеолита A с низким отношением Si/Al недостаточно места для вхождения того же числа катионов $N(CH_3)_4^{+}$, что и катионов Na^+ , входящих в NaA.

Поэтому, чтобы кристаллизовалась структура A с ионами тетраметиламмония, требуется уменьшение относительного количества атомов Al в каркасе и возрастание количества атомов Si (Kerr, 1966b; Barrer, 1966).

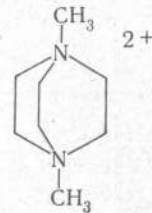
При приготовлении рассматриваемого цеолита получение чистой тетраметиламмониевой формы было проблематичным, так как кристаллы захватывают Na из стенок стеклянной посуды и других возможных источников. Следует обратить внимание также на то, что ионы $N(CH_3)_4^+$ гидролизуются в водном растворе, благодаря чему в кристаллах количество метиловых групп, связанных с атомом азота, может быть меньше 4.

Синтезируется $N(CH_3)_4$, Na-A при 100—150° из гелей, обогащенных SiO_2 по сравнению с гелями, используемыми для получения NaA.

Помимо указанных выше различных катионных форм цеолитов типа A и фожазита путем синтеза получены их разновидности, в которых атомы каркаса замещаются на Ge и Ga, что приводит к образованию алюмогерманатов и галлогерманатов, обладающих теми же структурами (Barrer et al., 1959a). Кроме того, в указанные решетки с целью модификации их свойств могут быть частично введены Cr, V, Be, B, P, As^{III} и As^V (Ермоленко и др., 1964; Ермоленко, Паневич-Коляда, 1965; Левина и др., 1965; Неймарк и др., 1965; Wacks, 1964; 1965; Robson, 1967). Цеолит со структурой A с добавками фосфора, получаемый, как и ZK-4, в натриево-метиламмонийной системе, обозначался ZK-21 (Kuehl, 1967). Добавки Mg, Zn, редких земель способствуют повышению термостойкости цеолитов (Bilisoly, 1967). Все перечисленные добавки могут быть введены и в другие цеолитовые структуры.

ZK-5. Для синтеза этого цеолита используется система, содержащая наряду с ионом натрия двухзарядный органический ион

1,4-диметил-1,4-дiazонийдицикло-[2,2,2]-октан



Синтез проводится при температуре около 100° (Kerr, 1966c).

K-L. Этот цеолит синтезируется при температурах около 100° из калиевых алюмосиликагелей, подобных по составу натриевым гелям, из которых образуется цеолит Y. В смешанно-катионных гелях образуются K,Na-L (Breck, Flanigen, 1967).

Способы синтеза этого цеолита разрабатывали также С. П. Жданов, Е. Н. Егорова (1968) и Флек (Fleck, 1967), который запатентовал его под названием цеолит UJ.

Гидросодалит. Искусственные кристаллы, обладающие алюмокремниевым каркасом содалита, при кристаллизации в щелочной среде содержат в качестве клатратных составляющих помимо H_2O гидроокись и карбонат натрия. Однако при кристаллизации в отсутствие раствора NaOH могут, по-видимому, быть получены содалиты, в полостях структуры которых находятся лишь вода (Wyart, Michel-Lévy, 1949). Подобная фаза образуется и при отмывке водой гидроксил-содалитов, синтезирующихся в широкой области температур в наиболее щелочных средах. Она обозначена С. П. Ждановым цеолит Ж (Жданов и др., 1964).

Виар и Мишель-Леви помимо гидросодалита получили прямым синтезом также фазу, которую они считают гидроканкринитом. Оба синтезированы в натриево-калиевой системе, первый при 360°, второй при 415° и давлении 400 атм.

ЦЕОЛИТЫ С НЕИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРОЙ

H, K-I, Q. Хотя этим цеолитам приписываются разные элементарные ячейки (Milton, 1961c; Жданов, Овсеян, 1964; Breck, Asaga, 1961a), сходство химического состава и рентгенограмм свидетельствует о родстве этих фаз.

Цеолиты H и K-I синтезируются в сходных условиях при температурах, близких 100°, из обедненных кремнеземом гелей (рис. 29). Цеолит Q получен при более низких температурах 25—50°.

Цеолит M синтезируется из гелей, наиболее обогащенных K_2O и SiO_2 , при 100—120° (Breck, Asaga, 1961b). Одновременное уменьшение содержания щелочи и кремнезема в исходных составах

Таблица 16. Искусственные цеолиты неизвестной структуры

Обозначение	Состав	Сингония, параметры элементарной ячейки, Å	Оптическая характеристика
H	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 13,41$ $c_0 = 13,2$	—
K-I	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3,8H_2O$	Гексагональный $a_0 = 13,41$ $c_0 = 13,2$	Шестиугольные в плане образования $N_{ср} = 1,475$
Q	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,2SiO_2 \cdot 4,3H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 13,50$ $c_0 = 35,24$	—
M	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,1SiO_2 \cdot 1,7H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 13,12$ $c_0 = 10,48$	—
J (K-II)	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1,9SiO_2 \cdot 1,2H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 9,56$ $c_0 = 9,92$	—
F	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	Тетрагональный $a_0 = 10,36$ $c_0 = 13,90$	—
K-FZ()	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$	—	Тонкопризматические слабодвупреломляющие кристаллы $N_{ср} \approx 1,500 (1,470)$
Na, K-F	—	—	—
D	$Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	—	Изотропные кристаллы $N \approx 1,49$
Li-цеолит	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	—	—
E	$(0,5-0,8) K_2O \cdot (0,5-0,2) Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	—	—
A(LASH-1)	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$	Ромбический (?)	Вытянутые призматические кристаллы $N_g = 1,535$ $N_p = 1,525$
H(LASH-2)	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 5H_2O$	Тетрагональный (?)	Тонкопризматические кристаллы $N_{ср} = 1,480$

Таблица 16 (окончание)

Обозначение	Состав	Сингония; параметры элементарной ячейки, Å	Оптическая характеристика
Ba-G	—	Тетрагональный $a_0 = 18,89$ $c_0 = 15,16 \text{ Å}$	—
Ba-J	—	—	Сростки игольчатых кристаллов
Ba-K	—	—	Снопобразные сростки
Ba-цеолит	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot zH_2O$	—	—
Цеолит бэта	$[xNa(1-x)Et_4N]AlO_2 \cdot (5-100)SiO_2 \cdot 4H_2O$	Кубический $a_0 = 12,04 \text{ Å}$	—

приводит к образованию при той же температуре цеолита J (Breck, Asaga, 1961c). Ему, по-видимому, соответствует цеолит K-II ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1,7H_2O$), о свойствах которого сообщают С. П. Жданов и Е. Н. Егорова (1968). Параметры ячеек обоих равны, и получаются оба в сходных условиях.

F. Этот цеолит синтезируется из калиевых гелей, аналогичных по составу натриевым гелям, в которых образуется цеолит А. Температура синтеза 25—120° (Milton, 1961a).

Цеолит K-F, синтезированный Баррером и Бейнхемом, запатентован ими под названием цеолит Z (Barrer, Baynham, 1956, 1961). Эта же фаза получена М. Е. Овсепяном и С. П. Ждановым (1965), которые указывают, однако, для нее более низкий показатель преломления (табл. 16). Они же получили Na,K-разность этого цеолита в смешанно-катионных гелях.

K-F Баррера и F Мильтона имеют одинаковый химический состав и сходные рентгенограммы (см. Приложение), отличаясь, вероятно, несколько размерами элементарной ячейки. Не исключено, что они относятся к одному и тому же структурному типу. Сходные рентгенограммы имеют также гидроалюмосиликаты калия, получаемые в процессе обескремнивания калиевых алюминатных растворов при 150—250° (Шварцман и др., 1963; Авдеева, Новолодская, 1966). Цеолит K-F синтезирован ниже 150° из гелей, близких по соотношению окислов $K_2O : Al_2O_3 : SiO_2$ тем, в которых образуется K-I(H), но более концентрированных (рис. 29).

Рубидиевый цеолит D рентгенографически идентичен K-F. Кристаллизуется при 160—180° из гелей $Rb_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-4)SiO_2 + aq$ (Barrer, McCallum, 1953). Сходную порошкограмму имеет также Li-цеолит, получаемый при 20—50° (Haden, Dzierzanowski, 1964).

Цеолит Е синтезируется из смешанно-катионных К, Na-гелей при 75—120° (Breck, Asaga, 1960b).

Литиевые цеолиты А (LASH-1) и Н (LASH-2) кристаллизуются из аморфных смесей при 130—300°, первый — из бедных, а второй — из обогащенных SiO₂ составов (Barrer, White, 1951; Ruiz-Menacho, Roy, 1959).

Ва-Г кристаллизуется из водных гелей состава BaO : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : 3 при 150—200°, Ва-Ж — из гелей состава 1 : 1 : (7—9) при 250—300°, а Ва-К — из гелей того же состава, что Ва-Ж, но при 300—340° (Barrer, Marshall, 1964b).

Еще один Ва-цеолит может быть приготовлен путем обработки кристаллов аналитического растворами бариевых солей при 200°. Из получающегося при этом соединения BaO · Al₂O₃ · 4SiO₂ · 0,66BaCl₂ · (2—3)H₂O хлорид бария может быть удален путем обработки водой в гидротермальных условиях также примерно при 200° С. В результате образуется минерал со свойствами цеолита (Barrer, 1948a).

В натриево-тетраэтиламмонийной системе получен цеолит бэта (Wadlinger et al., 1967).

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТОВ

§ 1. МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТОВ

Одним из методов исследования механизма реакций является изучение их кинетики. Известно, что процесс кристаллизации состоит из двух стадий: 1) самопроизвольного зарождения центров, или ядер, кристаллизации — зародышей и 2) инициируемого первой стадией роста кристаллов. Суммарная скорость этого процесса будет складываться из скоростей обеих стадий. Ее можно выразить через степень превращения Z исходного материала в кристаллы в момент времени t как dZ/dt . При полной раскристаллизации Z равно единице (или 100%).

Экспериментальные результаты, полученные Керром (Kerr, 1966a) при изучении кинетики образования NaA, свидетельствуют, что кристаллизации цеолита предшествует растворение исходного гелеобразного субстрата. Это позволяет, в частности, провести опыт, в котором область исходного геля и область роста NaA разделены фильтрами. Перенос вещества через фильтры осуществляется в растворе. Ряд аргументов в пользу образования зародышей цеолитов в жидкой фазе при кристаллизации их из силикаалюмогелей привели С. П. Жданов и Е. Н. Егорова (1968). Об этом, в частности, свидетельствует наблюдавшаяся ими идентичность по составу и структуре цеолитов, образующихся из гелей и непосредственно из отжатого из них на воронке Бюхнера интермедиального раствора. Все эти наблюдения не подтверждают точку зрения, согласно которой кристаллы цеолитов образуются в твердой фазе гелей (Мирский и др., 1965).

Принимая во внимание роль жидкой фазы при синтезе, применительно к фиксированной массе субстрата, можно сказать, что число самопроизвольно возникающих центров кристаллизации будет пропорционально концентрации растворенных исходных веществ и объему v , в котором происходит зародышеобразование. Концентрация (или концентрации) исходных растворенных веществ схематически выражается как $[S]$. Скорость второй, инициируе-

мой стадии кристаллизации пропорциональна количеству уже имеющихся в системе кристаллов, т. е. степени полноты реакции Z , а также концентрации исходных веществ.

Тогда суммарная скорость процесса выразится уравнением:

$$\frac{dZ}{dt} = k'[S]^{n'}v + k[S]^nZ^m, \quad (1)$$

где показатели n' , n , m отвечают порядкам соответствующих реакций.

Экспериментальные кинетические кривые кристаллизации NaA, определенные Керром (рис. 38), на большей части интервала кристаллизации отвечают кинетическим кривым первого порядка по Z :

$$\frac{dZ}{dt} = KZ, \quad (2)$$

$$\ln Z = Kt + C. \quad (3)$$

Очевидно, чтобы привести уравнение (1) к виду (2) и (3), надо предположить, что на прямолинейных участках не только $m = 1$, но и $[S] = \text{const}$. Обозначаем $k'[S]^{n'} = K'$, $k[S]^n = K$. Тогда

$$\frac{dZ}{dt} = K'v + KZ = K\left(Z + \frac{K'}{K}v\right).$$

После интегрирования получаем:

$$\ln\left(Z + \frac{K'}{K}v\right) = Kt + \ln \frac{K'}{K}v; \quad \frac{Z + \frac{K'}{K}v}{\frac{K'}{K}v} = e^{Kt};$$

$$Z = \frac{K'}{K}v(e^{Kt} - 1)$$

и

$$\ln Z = \ln(e^{Kt} - 1) + \ln \frac{K'}{K}v. \quad (4a)$$

В условиях, когда $e^{Kt} \gg 1$, получается уравнение, аналогичное (3):

$$\ln Z = Kt + \ln \frac{K'}{K}v. \quad (4)$$

Постоянство концентрации исходных веществ может быть объяснено тем, что лимитирующими стадиями процесса являются реакции зародышеобразования и роста кристаллов. Растворение же начального субстрата происходит настолько быстро, что концентрации исходных веществ, необходимых для образования кристаллов, практически остаются постоянными. Лишь перед завершением кристаллизации они падают, что отражается в уменьшении угла наклона кинетических кривых.

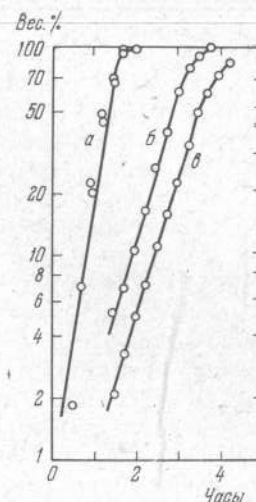


Рис. 38. Кинетические кривые кристаллизации цеолита А (по Керр, 1966а)

По оси ординат — содержание цеолита в твердой фазе; а — 0,5 л 1 м NaOH, б — 1 л 0,5 м NaOH, в — 0,5 л 0,5 м NaOH

В начале процесса, когда e^{Kt} в уравнении (4а) соизмеримо с единицей, угол также должен быть меньше, а кривые должны иметь благодаря этому характерную для автокаталитических процессов S-образную форму. Однако измерение скорости реакции при малых t , по-видимому, не проведено с достаточной точностью для обнаружения этого изгиба, характеризующего период индукции.

Уравнение (4) позволяет объяснить эффекты изменения концентрации и объема раствора гидроксида натрия, в котором происходит синтез цеолита (рис. 38). Увеличение объема раствора приводит к одновременному появлению большого числа центров кристаллизации и сокращению периода индукции, без изменения скорости инициируемого роста. Как следует из экспериментальных данных (кривые б и в) и уравнения (4), изменение объема в несколько раз должно вызывать изменение Z во столько же раз (на графике в 2 раза).

Увеличение концентрации щелочного раствора [(кривые а и в) приводит как к возрастанию скорости инициируемого роста, так и к сокращению периода индукции, т. е. к увеличению K и K'/K . Одной из причин этого, в частности причиной возрастания условной константы скорости K , является увеличение входящей в K концентрации компонентов $[S]$ благодаря возрастанию растворимости исходного материала при увеличении щелочности.

Аналогичные эффекты воздействия концентрации и объема щелочного раствора наблюдал Керр (Kerr, 1968) и при изучении кинетики роста цеолитов X (фожазита) и В (гарронита).

Из особенностей кинетики кристаллизации цеолитов можно сделать практические выводы. Так, введение затравки должно ускорить раскристаллизацию исходного геля. При этом действие

затравки связано, возможно, с предварительным растворением ее и образованием затем активных ядер кристаллизации, так как не наблюдается существенного изменения размеров кристаллов, вызванного ее введением. При синтезе натролита и сколецита не замечается также пространственная связь затравки и образующихся кристаллов (Сендеров, Хитаров, 1966; Koizumi, Roy, 1960).

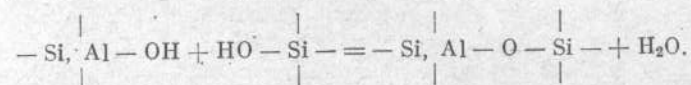
Соотношение скоростей различных стадий кристаллизации предопределяет размер и форму сростков кристаллов цеолитов. Уменьшение числа самопроизвольно возникающих зародышей должно способствовать увеличению размера кристаллов, а также образованию сферолитовых сростков из большого числа кристаллических индивидов, растущих на общем основании, вместо индивидуальных кристаллов. Поэтому возрастание роли сферолитов с понижением температуры, прослеженное, например, при синтезе морденита (Сендеров, 1963), должно быть связано с преобладающим воздействием этого параметра на скорость зародышеобразования. Аналогичные изменения можно ожидать при уменьшении содержания воды в исходных гелях, т. е. увеличении их концентрации благодаря относительному уменьшению объема кристаллизации.

Увеличение размеров кристаллов цеолитов может быть связано и с изменением концентраций участвующих в реакции компонентов, условно обозначенных [S]. В частности, уменьшение [S] вызовет уменьшение скорости обеих стадий процесса кристаллизации [уравнение (1)]. Благодаря этому будет происходить более медленный рост меньшего числа кристаллов, оказывающихся в итоге более крупными. При видоизменении методики синтеза могут быть осуществлены условия, когда лимитирующим фактором скорости кристаллизации окажется недостаточная концентрация одного или нескольких компонентов. По-видимому, уменьшение концентрации участвующих в реакции компонентов происходит при разделении в реакторе исходных веществ, например, растворов алюмината и силиката натрия в опытах Сайрика (Ciric, 1967). Такая методика в сочетании с большой продолжительностью кристаллизации позволяет получить относительно крупные кристаллы. Крупные кристаллы цеолитов образуются также в длительных опытах, где используется в качестве исходной шихты менее растворимый, чем гели, кристаллический материал (см. главу III).

Экспериментальные данные свидетельствуют о важной роли стадии растворения алюмосиликатного субстрата, предшествующей кристаллизации цеолитов. Однако строение соединений, в виде которых происходит растворение и которые, ассоциируясь, образуют сначала зародыши, а затем кристаллы, остается невыясненным. Представление об этих соединениях пока может быть основано лишь на предположениях.

Прежде всего вслед за Баррером (Barrer et al., 1959a) логично допустить, что образование сложных решеток цеолитов вряд ли происходит путем последовательного присоединения единичных алюмо- и кремнекислородных тетраэдров, представленных в растворе гидратированными силикатными и алюминатными ионами. Более правдоподобным кажется участие в этом процессе сложных алюмосиликатных анионов, аналогичных по строению тем структурным элементам, которые можно найти в каркасах цеолитов. Это четверные кольца в структуре цеолитов группы филлипсита, кубы, в вершинах которых находятся алюмо- и кремнекислородные тетраэдры, в цеолитах А и гарронитах, гексагональные призмы в структурах цеолитов шабазитовой группы, кубооктаэдры в А, фожазите, содалите и т. д.

Образование подобных анионов из более простых единиц и дальнейшее сочетание их друг с другом происходит по механизму поликонденсации, путем обобществления конечных атомов кислорода, обычно образующих с водородом группы OH и принадлежащих лишь одному тетраэдру:



Можно допустить довольно большой набор подобных анионов, отличающихся не только конфигурацией ассоциации тетраэдров, но и чередованием в них Si и Al.

Заметим, что эти соображения Баррера, перекликаются с представлениями В. И. Вернадского, который писал о существовании сложных алюмокремниевых анионов или алюмокремниевых ангидридов (1954, стр. 105).

Строение анионов и способы сочетания их в трехмерную вязь различаются в зависимости от присутствующих в системе катионов. Это наглядно видно при сравнении результатов синтеза в калиевых и натриевых системах. Определенную роль могут, по мнению Н. В. Белова (1961), играть также группировки молекул воды. В частности, он считает, что группировки $\text{H}_2\text{O} \cdot 20 \text{aq}$, образующие додекаэдрическую молекулу, являются «затравками» для кристаллизации цеолитов А и фожазита, точнее, вероятно — для образования зародышей цеолитов А и фожазита. Эти наиболее «рыхлые» и гидратированные структуры, в полостях которых возможно присутствие упомянутых молекул, неустойчивы и с течением времени вытесняются менее гидратированными цеолитами, скорость образования зародышей которых, очевидно, меньше.

Медленность зарождения ядер кристаллизации Голдсмит (Goldsmith, 1953) связывал с «менее простым» строением фаз. «Меньшая простота» выражается в более низкой симметрии, большей степени упорядочения и т. д. Она понижает вероятность сочетания исходных единиц в ядро с соответствующей более сложной структурой,

а также повышает критический размер этого ядра. Результатом является замедление зародышеобразования. Примером может служить натролит, обладающий упорядоченным распределением Si и Al, синтез которого затруднен отмеченными обстоятельствами. Один из путей его искусственного получения — введение затравки для ускорения зародышеобразования и сокращения периода индукции (Сендеров, Хитаров, 1966).

§ 2. ВОЗНИКНОВЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТОВ

Устойчивое состояние системы фиксированного состава определяется термодинамическими параметрами — температурой, давлением — и не зависит от пути, по которому система приходит в это состояние и, следовательно, не зависит от выбора исходного материала. Однако в экспериментах по синтезу цеолитов часто конечные продукты могут различаться в зависимости от использования аморфных или кристаллических веществ, применения затравок и т. д. Таким образом, по крайней мере в одном из двух случаев, где при одинаковом составе системы из разных исходных материалов образуются разные продукты, не достигается устойчивое состояние.

Причина этого — крайняя медленность зарождения стабильных фаз, что связано с незначительными скоростями реакций в низкотемпературных гидротермальных условиях в силикатных системах, в которых кристаллизуются цеолиты, и в относительной легкости возникновения термодинамически неустойчивых кристаллов, обладающих менее сложным структурным строением.

Кинетические кривые нестабильных продуктов синтеза, имеющих максимальную скорость образования зародышей, должны характеризоваться наименьшим периодом индукции (рис. 39, а). Однако существуют термодинамически более устойчивые фазы, скорость зародышеобразования которых медленнее, но общая скорость роста быстрее. Их кинетические кривые должны идти круче, чем кривые менее устойчивых фаз. Поэтому удлинение времени кристаллизации иногда приводит к замещению первоначально образующихся кристаллов относительно более устойчивыми, если создаются условия, необходимые для образования зародышей последних (рис. 39, б). Однако и продукты замещения могут оказаться метастабильными промежуточными фазами, которые последовательно возникают, в соответствии с правилом Оствальда, на пути перехода системы в истинно стабильное состояние. С точки зрения концепции Голдсмита (Goldsmith, 1953) этим последовательным состояниям отвечает усложнение структуры образующихся на каждом этапе кристаллов.

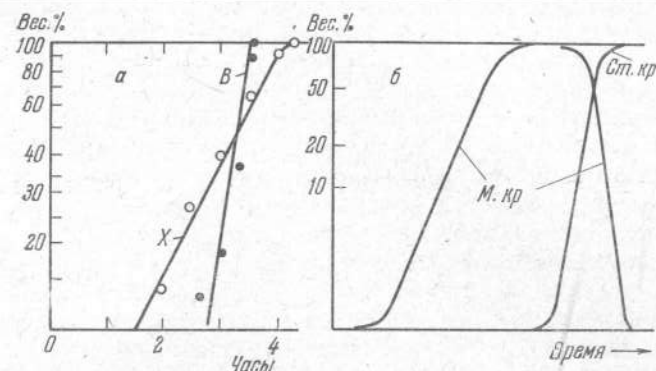
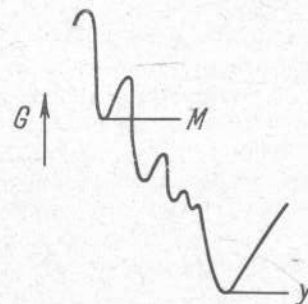


Рис. 39. Кинетические кривые (а) кристаллизации цеолитов X (Na-фожазит) и B (Na-гарронит) (по Керг, 1968) и схематическое расположение кинетических кривых при перекристаллизации метастабильной фазы (б)

По оси ординат — содержание цеолита в твердой фазе, М. кр — метастабильные кристаллы, Ст. кр — стабильные кристаллы

Функция термодинамического потенциала системы в разных состояниях при фиксированных параметрах представляет собой кривую с экстремумами. В частности, если за независимые переменные выбраны T и P , то это функция свободной энергии Гиббса

Рис. 40. Функция термодинамического потенциала в разных состояниях системы
M — метастабильное состояние,
У — устойчивое состояние



(рис. 40). Абсолютный минимум характеризует устойчивое равновесие, относительные — метастабильные. Чтобы из метастабильного перейти к устойчивому равновесию, система должна пройти сначала через состояние с большим значением термодинамического потенциала, что связано с затратой работы на создание зародышей стабильной фазы. Метастабильное равновесие благодаря этому устойчиво по отношению к некоторым смежным состояниям, но эта устойчивость относительна, так как существуют конечные изменения системы, способные вывести ее необратимо из этого состояния.

Иллюстрацией к сказанному может служить система вода — аморфный кремнезем. Растворимость последнего — определенная величина и представляет равновесие, которое может быть достигнуто обратимо с разных сторон: и путем растворения аморфного кремнезема в воде, и путем концентрирования его разбавленного раствора (Krauskopf, 1956). Тем не менее это равновесие метастабильно, и растворы пересыщены по отношению к менее растворимой стабильной форме кремнезема — кварцу.

При метастабильном равновесии, пока не возникли кристаллы, характерные для устойчивого состояния, как и при любом равновесии, интенсивные параметры сосуществующих фаз должны быть одинаковыми, хотя величины химических потенциалов компонентов по абсолютной величине будут выше соответствующих значений в устойчивом состоянии. Благодаря этому гетерогенные метастабильные равновесия формально подчиняются правилу фаз. Следовательно, доказательство соблюдения правила фаз недостаточно для установления термодинамической устойчивости системы, но может свидетельствовать о химическом равновесии при кристаллизации. При произвольно выбранных температуре и концентрации какого-либо компонента в жидкой фазе (например, Na_2O в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) правилу Гиббса не противоречит появление одной твердой фазы с переменной концентрацией SiO_2 или двух с постоянным или фиксированным содержанием этого компонента наряду с раствором и паром при давлении насыщенных паров или лишь раствором при произвольно фиксированном давлении. (Если в системе присутствует CO_2 , то дополнительная степень свободы связана с произвольным изменением концентрации этого компонента в жидкой фазе.) Подобный набор фаз — частый случай при синтезе цеолитов (например, поля анальцима, морденита и поле совместного образования этих цеолитов на рис. 32 и т. д.).

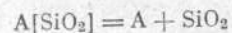
В пользу предположения о возможности установления химического равновесия при кристаллизации или о приближении к нему свидетельствуют также данные о влиянии щелочности среды на кристаллизацию морденита и анальцима (рис. 35 и 36) в соответствии с принципом Ле-Шателье, к обсуждению которых мы еще вернемся. Но несмотря на то, что предположения о равновесии кристаллов с раствором правомочны, вследствие особенностей условий кристаллизации цеолитов очень велика вероятность того, что эти равновесия внутри отдельных полей кристаллизации, если они и достигаются, метастабильные.

Наряду с этим отклонения от правила фаз в отдельных областях на диаграммах кристаллизации указывают на явную неравновесность продуктов в соответствующих условиях. Это относится, например, к температурному переходу от ассоциации морденит — анальцим к ассоциации альбит — кварц (рис. 35).

Из-за возникновения метастабильных состояний при рассмот-

рении различных вариантов переходов между областями кристаллизации следует допустить, что эти переходы могут отвечать и равновесным реакциям между метастабильными или стабильными фазами, и необратимым неравновесным переходам от метастабильных к устойчивым или относительно более устойчивым ассоциациям фаз.

Возникновение и сохранение метастабильных состояний существенно изменяет картину на диаграммах кристаллизации по сравнению с тем, что должно было бы наблюдаться при устойчивом равновесии. Так, например, при рассмотрении равновесий типа



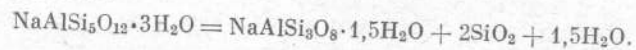
экспериментально было продемонстрировано, что температурные границы обогащенных SiO_2 фаз существенно расширяются при использовании в синтезах менее устойчивых разностей SiO_2 (Coombs et al., 1959; Carr, Fyfe, 1960). Эти различия объяснялись повышением термодинамического потенциала кремнезема при кристаллизации из смесей, содержащих метастабильные формы его, причем эти формы могли полностью израсходоваться в реакциях и не сохраниться среди продуктов. Соответствующие реакции представляли метастабильные равновесия.

Примером служат экспериментальные результаты Элліса, Файфа и Тейлора (Coombs et al., 1959) по синтезу вайракита и морденита. Использование аморфного кремнезема вместо кварца в реакции вайрацит \rightarrow анортит + кремнезем + вода повышает температуру синтеза приблизительно на 100° . Согласно более поздней работе Кумбса (Coombs, 1960), эта разница еще значительней.

Морденит указанные авторы вовсе не получили, когда применяли кварц в опытах, температура которых снижалась, в частности для натриевой системы, вплоть до 115° . Этот цеолит образуется лишь из субстрата, в который входят различные формы аморфного кремнезема — гели, стекла. В присутствии же кварца вместо морденита кристаллизуется анальцим. Основываясь на соображениях, высказанных в работе Кумбса и других авторов, можно попытаться оценить, при каких температурах морденит мог бы все-таки возникать при участии кварца.

Для этого необходимо, однако, сделать ряд допущений. Первое из них касается температуры равновесия реакции: морденит \rightarrow анальцим + аморфный кремнезем + вода. Определение температуры этой реакции затруднено из-за перекрытия поля морденита более устойчивой ассоциацией альбита и кварца. Грубо оцениваем ее равной 300° , так как примерно эта температура — максимальная, при которой синтезировался морденит (точнее 330°), в то время как синтез анальцима из богатых кремнеземом составов осуществлялся и при заметно более высоких температурах.

Неизвестен и состав сосуществующих в этой реакции фаз. Но, вероятно, интервал смесимости твердых растворов морденита сужается, и при наивысших температурах, возможных для их существования, примем, что этот минерал имеет средний состав $\text{NaAlSi}_5\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Состав анальцима в пересыщенной кремнеземом среде будет, по-видимому, максимально обогащен кремнеземом и в рассматриваемых условиях близок формуле $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Теперь мы можем записать реакцию разложения морденита в виде уравнения:



Если кварц при какой-то температуре принимает участие в рассматриваемой реакции вместо одной из метастабильных форм кремнезема: вместо геля, стекла, кристобалита и так далее, то свободная энергия соответствующих реакций будет уменьшаться. Используя данные по термодинамическим свойствам кремнезема (Николаев, Доливо-Добровольский, 1961), а также данные Кеннеди по соотношению растворимости кварца и аморфного кремнезема (Kennedy, 1950b), можно оценить это уменьшение, предполагая его постоянным в интересующем нас интервале температур 25—300°. Оно будет равно приблизительно 3—2 ккал.

Чтобы грубо оценить пределы устойчивости морденита в двух случаях, т. е. условия равновесий записанной реакции при участии кварца и при участии метастабильных форм SiO_2 , можно в первом приближении считать, что ΔS и ΔC_p в этой реакции определяются лишь образованием жидкой воды и, кроме того, что ΔC_p остается постоянным в температурном интервале 25—300°.

Мольную энтропию воды в Na-мордените принимаем равной мольной энтропии воды в анальциме, т. е. примерно 14 э. е. при 298° К (King, 1955). Несмотря на то, что эта величина высока по сравнению с обычными кристаллогидратами (Файф и др., 1962), энтропия воды в мордените вряд ли меньше, чем в анальциме, так как ее молекулы в мордените обладают большим числом степеней свободы (Габуда, 1965; Сендеров и др., 1967). Аналогично полагаем мольную теплоемкость воды в анальциме и мордените равными. Отсюда ΔS_{298} и ΔS_{573} оцениваются соответственно в 4 и 12 э. е. Поправка на изменение давления при этом будет ничтожной. Среднее изменение энтропии в температурном интервале 25—300° составит 8 э. е.

Теперь можно оценить понижение температуры равновесия соответствующей реакции в случае, если в ней вместо аморфного кремнезема принимает участие кварц. Из оценок величин ΔG и ΔS следует, что образование морденита при участии кварца будет возможно при температурах на 350—270° более низких, чем при участии метастабильных форм SiO_2 . Поскольку расчет носит приближенный характер, эти пределы указываются с точностью, не лучшей $\pm 100^\circ$.

Не исключено также, что обогащенный кремнеземом анальцим будет неустойчив в присутствии кварца. Его разложение в более бедную SiO_2 форму в этом случае обеспечит дополнительное понижение свободной энергии продуктов, стоящих в правой части уравнения, и потребуются еще некоторое понижение температуры, чтобы восстановилось равновесие и морденит мог кристаллизоваться в присутствии кварца.

Таким образом, может оказаться, что образование морденита в присутствии кварца не должно происходить даже в условиях комнатной температуры.

За пределами растворимости аморфного кремнезема в твердом растворе морденита избыток свободного аморфного SiO_2 , не входящий в состав цеолита, может перекристаллизоваться после образования последнего в кварц. Поэтому в свете изложенных выше экспериментальных фактов и соображений, касающихся морденита, ассоциацию морденит—кварц, которая наблюдалась при 180° в системе с крайним обогащением SiO_2 , следует рассматривать, по-видимому, как неравновесную (рис. 32, б).

Выше уже упоминалось правило последовательных реакций Оствальда, согласно которому система не сразу переходит из наименее устойчивого состояния в самое устойчивое из всех возможных состояний, а постепенно. Промежуточным состояниям отвечают относительные минимумы кривой, изображенной на рис. 40. Естественно допустить, что вероятность возникновения промежуточных метастабильных состояний тем выше, чем более превышает значение термодинамического потенциала исходной шихты соответствующее значение при истинном равновесии. Поэтому, как подчеркивал Файф, рассматривая возможности достижения стабильного состояния при синтезе в гидротермальных условиях (Fyfe, 1960), метастабильные новообразования скорее должны появляться из таких высокорекреационных аморфных материалов, как гели и стекла, чем из кристаллического материала.

Можно интерпретировать эту зависимость и с точки зрения разного пересыщения кристаллообразующих растворов при использовании кристаллических веществ вместо аморфных. Происходящее параллельно с такой заменой уменьшение пересыщения, по-видимому, существенно отражается на падении скорости зародышеобразования и роста метастабильных кристаллов (Goldsmith, 1953).

Применение высокорекреационных веществ, таким образом, увеличивает число новых цеолитов, которые могут быть получены при синтезе, притом за относительно непродолжительное время. Поэтому использование подобных веществ весьма перспективно при синтезе молекулярных сит (Breck, Flanigen, 1967).

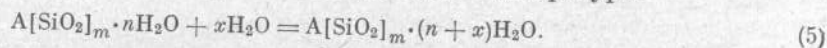
§ 3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА РЕАКЦИИ В ЦЕОЛИТОБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМАХ

В связи с высокой вероятностью метастабильного роста следует рассматривать двойное воздействие условий кристаллизации на систему. Во-первых, изменение переменных, определяющих состояние системы, может привести к обратимой реакции и вызвать сдвиг равновесия как истинного, так и метастабильного. Во-вторых, если равновесие метастабильное, то указанное изменение, воздействуя на кинетические условия, может нарушить его относительную устойчивость и привести к необратимому переходу в более стабильное состояние. Этим двум типам переходов отвечают упоминавшиеся в предыдущем параграфе два типа границ на диаграммах кристаллизации цеолитов, по положению которых можно судить об условиях протекания таких реакций.

Первый из этих двух эффектов — влияние различных условий на сдвиг равновесий — должен быть рассмотрен в свете законов термодинамики.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СДВИГ РАВНОВЕСИЙ

Требования термодинамики предопределяет появление более гидратированных фаз с понижением температуры:



Эта реакция экзотермическая и происходит с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), так как сопровождается исчезновением жидкой или парообразной воды. При какой-то высокой температуре она сдвинута влево, но с уменьшением температуры $T\Delta S$ по абсолютной величине станет меньше ΔH , и изменение свободной энергии окажется величиной отрицательной, т. е. реакция пойдет слева направо. Система, таким образом, в соответствии с принципом Ле-Шателье реагирует на понижение температуры реакцией, сопровождающейся выделением тепла.

Этим предопределяется общая последовательность образования цеолитов, которую можно проследить при изменении температуры синтеза. В природных месторождениях цеолитов также предполагается, что наиболее гидратированные фазы отлагаются по мере понижения температуры.

Температура сходных реакций дегидратации в кальциевых и натриевых системах может быть выше в первом случае. Поэтому, вероятно, кальциевые цеолиты и синтезируются при заметно более высоких температурах, чем близкие по степени гидратации натриевые (например, Са- и Na-морденит, вайрацит и анальцит в обогащенных кремнеземом средах и т. д.). Это объясняется, возможно,

большим тепловым эффектом реакций в кальциевой системе, что приводит при близких значениях изменения энтропии в обеих системах к более высокой температуре дегидратации.

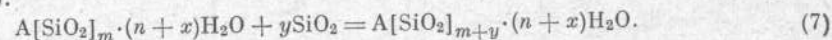
Реакции гидратации могут быть и обычно сопряжены с другими реакциями, например, с реакцией присоединения кремнезема:



Иллюстрацией могут служить составы одной и той же разности цеолита, но с разным соотношением SiO_2 и Al_2O_3 (например, искусственного Na-морденита). Более богатые кремнеземом разности ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) возникают в результате присоединения воды и SiO_2 к более бедным ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8,5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Примеры одновременного присоединения воды и кремнезема можно найти и для реакции с участием разных структурных форм цеолитов. Один из них — рассмотренная в предыдущем параграфе реакция образования морденита из анальцита: анальцит + вода + кремнезем → морденит.

Для природных цеолитов тоже характерны такие соотношения, о чем свидетельствует график на рис. 20.

Реакция одновременного присоединения воды и кремнезема может быть представлена как суммарное уравнение двух стадий: гидратации — уравнение (5) и присоединения SiO_2 — уравнение (7):



В системах с достаточно высоким химическим потенциалом кремнезема реакция (7) может протекать самопроизвольно и характеризуется, таким образом, отрицательным изменением свободной энергии: $\Delta G_{(7)} < 0$. При участии в реакции (7) только твердых фаз, в том числе стабильного кварца или метастабильных форм SiO_2 , можно пренебречь изменением энтропии и считать, что неравенство сохраняет силу независимо от температуры, так же как вытекающее из него неравенство $\Delta G_{(6)} < \Delta G_{(5)}$. Поэтому при температуре равновесия реакции (5), при каком-то фиксированном давлении, реакция (6) будет все еще сдвинута вправо. Иными словами, дегидратация фазы $A[\text{SiO}_2]_{m+y} \cdot (n+x)\text{H}_2\text{O}$ будет происходить при более высокой температуре, чем фазы $A[\text{SiO}_2]_m \cdot (n+x)\text{H}_2\text{O}$, причем для образования первой необходим более высокий потенциал кремнезема.

Эти соотношения приложимы как к природным, так и к искусственным системам. Однако выявление их при синтезе затруднено, во-первых, из-за трудности достижения истинных равновесий и, во-вторых, из-за неустойчивости, в особенности при возрастании температуры, метастабильных. Тем не менее, можно полагать, например, что появление Na-морденита в более широком температурном диапазоне, чем появление Na-гарронита и Na-шабазита,

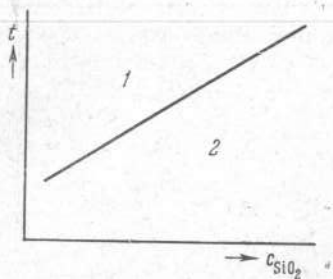


Рис. 41. Зависимость температуры реакции гидратации, сопряженной с присоединением SiO_2 , от концентрации растворенного кремнезема

1 — поле $A[\text{SiO}_2] \cdot n \text{H}_2\text{O} + x \text{H}_2\text{O} + y \text{SiO}_2$,
 2 — поле $A[\text{SiO}_2]_m + y \cdot (n+x) \text{H}_2\text{O}$

вероятно, связано с более высокой температурой равновесия дегидратации морденита с образованием анальцима и фазы метастабильного кремнезема по сравнению с метастабильными равновесиями дегидратации для двух других цеолитов. Но еще раз подчеркнем — относительно положения всех этих равновесий можно судить лишь предположительно, так как в условиях синтеза они перекрываются полями более устойчивых ассоциаций. Из рассмотренных соотношений можно ожидать также, что Са-цеолиты (сколецит, томсонит), устойчивые в среде с дефицитом SiO_2 , не должны быть существенно более высокотемпературными минералами, чем, например, ломонтит в насыщенной относительно кварца системе, хотя последний содержит в формуле большее число молей H_2O .

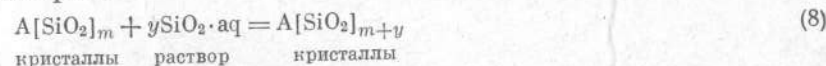
Если в реакции (6) участвует растворенный кремнезем, то изменение активности или, менее строго, концентрации неионизированной кремнекислоты в растворе окажет воздействие в соответствии с принципом Ле-Шателье. Повышение при определенной температуре количества растворенной SiO_2 до уровня насыщения и затем до различных степеней пересыщения сдвинет реакцию вправо, расширяя область устойчивости более гидратированной фазы, дегидратация которой должна будет происходить при более высокой температуре. Поэтому на графике в координатах: температура — концентрация растворенной кремнекислоты линия равновесия (6) будет иметь положительный тангенс угла наклона, что схематически показано на рис. 41.

В следующем разделе этого параграфа показано, что увеличение щелочности приводит к падению активности кремнекислоты. Поэтому, если вместо c_{SiO_2} отложить количество избыточной гидроксида натрия, добавляемой к гелям при синтезе, то наклон линии равновесия (6) изменит знак на обратный. Именно такой наклон характеризует экспериментальную границу полей морденита и анальцима на рис. 35 (эти поля разделены областью равновесия обеих фаз, в которой активность SiO_2 остается неизменной при определенной температуре; к рассмотрению этих соотношений мы вернемся ниже).

ВЛИЯНИЕ pH НА СДВИГ РАВНОВЕСИЙ

Образование цеолитов происходит в щелочной или близкой к нейтральной среде. Поэтому рассмотрение влияния pH на равновесия сводится к рассмотрению эффекта изменения щелочности, связанной с изменением концентрации оснований в кристаллообразующем растворе.

Если влияние температуры на кристаллизацию сказывается через реакции присоединения или отдачи воды, то щелочность оказывает влияние благодаря реакциям присоединения или отдачи кремнезема. К этим реакциям следует отнести равновесие двух различающихся по содержанию SiO_2 фаз с кристаллообразующим раствором:



или одной фазы с переменным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе с раствором. Очевидно, что эти равновесия будут зависеть от активности кремнезема в жидкой фазе, на которую должно оказывать влияние изменение щелочности.

Влияние щелочности на активность кремнезема связано с кислотными свойствами этого компонента, который ионизируется в растворе с образованием анионов разного заряда. Форма соединений, в виде которых происходит растворение и ионизация кремнезема, не вполне ясна и, по-видимому, зависит от разных факторов: присутствия тех или иных катионов, концентрации растворов (Рыженко, Хитаров, 1968) и т. д. Однако эти соединения могут быть изображены в общем виде: p_0 — неионизированные молекулы кремнекислоты, p_1 — однозарядные анионы, p_2 — двухзарядные и т. д.

Концентрации различных форм вместе составляют суммарную концентрацию кремнезема

$$s = [p_0] + [p_1] + [p_2] + \dots \quad (9)$$

Образующиеся при ионизации соединения связаны уравнениями

$$p_0 = p_1^- + \text{H}^+; \quad p_1^- = p_2^{2-} + \text{H}^+ \quad \text{и т. д.}$$

или

$$p_0 + \text{OH}^- = p_1^-, \quad p_1^- + \text{OH}^- = p_2^{2-} \quad \text{и т. д.}$$

Из всего набора соединений, составляющих суммарную концентрацию кремнезема в растворе, для определения сдвига равновесия необходимо знать концентрацию того из них, которое участвует в уравнении реакции. В случае реакции типа (8) — это неионизированная кремнекислота, активность которой $a_0 = f_0 [p_0]$, где f_0 — коэффициент активности; a_0 может быть выражена также через $a_0 = [p_0]/s$ — долю неионизированных молекул в суммарной концентрации компонента: $a_0 = f_0 a_0 s$.

Изменение α_0 , или пропорциональной ей величины — валового коэффициента активности, введенного Д. С. Коржинским, в зависимости от pH объясняет изменение активности кремнезема при изменении щелочности (Коржинский, 1956; Сендеров, 1966). Зависимость α_0 от концентрации ионов водорода может быть выражена при помощи уравнений констант ионизации кремниевой кислоты по последовательным ступеням: K_1, K_2, \dots . Коэффициенты активности различных ионов обозначим f_1, f_2, \dots, f_n . Тогда

$$s = [p_0] + K_1 \frac{f_0 [p_0]}{f_1 f_H [H]} + K_1 K_2 \frac{f_0 [p_0]}{f_2 f_H^2 [H]^2} + \dots \quad (10)$$

откуда

$$\alpha_0 = \frac{[p_0]}{s} = \frac{1}{1 + K_1 \frac{f_0}{f_1 f_H} [H]^{-1} + K_1 K_2 \frac{f_0}{f_2 f_H^2} [H]^{-2} + \dots} \quad (11)$$

Из выражения (11) видно, что увеличение pH, т. е. уменьшение концентрации ионов водорода, будет приводить к увеличению знаменателя дроби, стоящей справа, и, следовательно, уменьшению доли неионизированных молекул кремнекислоты. При этом коэффициенты активности f_0, f_1, \dots, f_n можно в первом приближении считать постоянными (Сендеров, 1966).

Вернемся теперь к рассмотрению влияния изменения щелочности на сдвиг реакций между различающимися по содержанию кремнезема фазами. В случае если в равновесии, записанном уравнением (8), участвовала бы твердая фаза кремнезема, т. е. всего три твердые фазы, активность SiO_2 в растворе оставалась бы постоянной, а повышение pH приводило бы лишь к растворению SiO_2 .

Равновесие такой ассоциации фаз возможно по правилу фаз только при какой-то одной температуре. В широком температурном диапазоне наблюдается равновесие двух твердых фаз с раствором, содержащим кремнезем, которому и отвечает уравнение (8).

Константа равновесия этой реакции, если активности твердых фаз принять за единицу, выразится уравнением

$$K = \frac{1}{a_0^u} = \frac{1}{(f_0 \alpha_0 s)^u}$$

Условием равновесия, таким образом, является постоянство активности кремнезема. Однако при изменении щелочности входящие в выражение активности величины будут изменяться. Коэффициент активности неионизированных молекул f_0 с достаточными основаниями можно принять постоянным и равным единице, но α_0 с увеличением pH, в соответствии с выведенным выше уравнением (11), будет существенно уменьшаться. Чтобы a_0 сохранилось неизменным, должно произойти растворение богатой кремнеземом фазы. Тогда возрастание общей концентрации SiO_2 (s) компенси-

рует уменьшение доли неионизированных молекул кремнекислоты. В конце концов более бедный SiO_2 минерал вытеснит более богатый им. Уменьшение щелочности вызовет сдвиг реакции (8) вправо.

Эта зависимость подтверждается результатами изучения кристаллизации морденита из исходных смесей, содержащих разное количество гидроокиси натрия, добавленной к ним перед опытом (рис. 35).

После того как увеличение щелочности привело к исчезновению обогащенных кремнеземом кристаллов, с раствором сосуществует единственная твердая фаза. Если она является фазой переменного содержания SiO_2 , то в случае равновесия с раствором распределение кремнезема между ним и твердой фазой будет равно постоянной величине — коэффициенту распределения:

$$k = \frac{a_{\text{SiO}_2}^{\text{крист}}}{a_0} = \frac{f_{\text{SiO}_2}^{\text{крист}} [\text{SiO}_2]^{\text{крист}}}{f_0 \alpha_0 s}$$

В этом случае увеличение щелочности также вызовет уменьшение α_0 , и чтобы величина дроби оставалась неизменной, числитель должен уменьшиться, а общая концентрация SiO_2 в растворе возрасти. Если даже не принимать, что коэффициент активности кремнезема в кристалле ($f_{\text{SiO}_2}^{\text{крист}}$) остается постоянным, его изменение все равно невозможно без перераспределения кремнезема между твердой и жидкой фазами. Поэтому увеличение щелочности обязательно должно вызвать уменьшение концентрации SiO_2 в кристаллах, а увеличение кислотности, наоборот, — обогащение твердого раствора кремнеземом.

Иллюстрацией этого второго случая служит зависимость состава твердого раствора анальцима от щелочности минералообразующего раствора (рис. 36).

В предельном случае независимо от любого исходного содержания в системе кремнезема в сильно щелочных растворах должны кристаллизоваться алюмосиликаты с минимальным возможным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$, подобные цеолиту А, гидроксилсодалиту и т. д.

Таким образом, увеличение щелочности среды цеолитообразования сдвигает реакции в сторону кристаллизации обедненных кремнеземом продуктов.

При рассмотрении влияния щелочности на реакции цеолитообразования следует иметь в виду еще одно обстоятельство. Изменение щелочности при синтезе цеолитов происходит обычно при изменении общей концентрации раствора. В свою очередь повышение или понижение концентрации раствора вызывает соответственно понижение или повышение химического потенциала и, следовательно, активности растворителя — воды. Это изменение (например, понижение) может быть прослежено, когда синтез проходит под давлением насыщенных паров, по понижению давле-

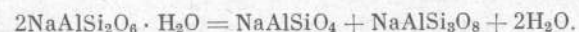
ния паров H_2O над раствором: $\mu - \mu_0 = RT \ln (P_0/P)$. Здесь μ_0 и P_0 — химические потенциалы чистого растворителя и давление пара над ним; μ и P — эти же значения для раствора. Следствием такого изменения должно быть возрастание ΔG реакции (5) и ее сдвиг влево, т. е. расширение поля менее гидратированной фазы. Этот эффект, который более подробно рассмотрен в следующей главе, при концентрациях растворов порядка 5–10%, вероятно, может понизить температуру реакций дегидратации на несколько десятков градусов.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА СДВИГ РАВНОВЕСИЙ

Синтез цеолитов проводится обычно при давлении насыщенных паров кристаллообразующего раствора. Немногочисленные исследования в более широком интервале давлений указывают на некоторое, правда незначительное, влияние давления на положение температурных границ полей кристаллизации цеолитов. Если эти границы равновесные, то наклон соответствующих им кривых на $P - T$ диаграммах определяется уравнением Клаузиуса — Клапейрона: $dP/dT = \Delta S/\Delta V$, где ΔS и ΔV — изменение энтропии и объема в реакциях, соответствующих кривым. Смещение неравновесных границ синтеза также может определяться соотношением тех же величин. Эти границы будут характеризовать тогда одинаковую степень отклонения от равновесия и одинаковые условия устойчивости метастабильных фаз.

Температурные границы в цеолитообразующих системах — это границы между различающимися по степени гидратации фазами. Поэтому обсуждение влияния давления на эти границы означает обсуждение влияния его изменения на реакции дегидратации цеолитов; ΔS этих реакций обычно больше нуля. При положительном ΔV кривые дегидратации будут иметь положительный тангенс угла наклона, и область гидратированных фаз с увеличением давления должна расширяться.

Примером может служить зависимость температуры и давления равновесия дегидратации анальцима с образованием нефелина и альбита (рис. 42). Идеализированное уравнение этой реакции



Согласно данным Гринвуда (Greenwood, 1961), наклон кривой равновесия при 1000 атм и 520° составляет +17 атм/град. Выше давления 1000 атм угол наклона кривой становится несколько круче, и в интервале 1000–2000 атм производная кривой равна в среднем +20 атм/град. По более старым данным (Yoder, 1950) наклон в указанном интервале давлений равен приблизительно +45 атм/град. Ниже давления 700 атм производная dP/dT заметно уменьшается, что, вероятно, связано с существенным возра-

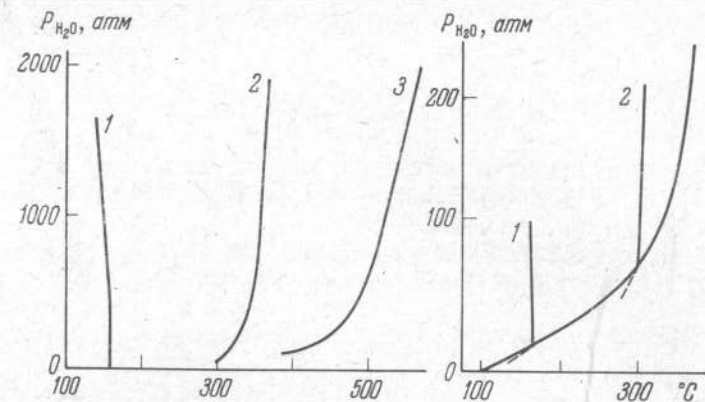


Рис. 42. Кривые дегидратации цеолитов в зависимости от P_{H_2O}

1 — реакция: анальцим + кварц = альбит + H_2O ; 2 — реакция: ломонит = анортит + 2 кварц + 4 H_2O ; 3 — реакция: 2 анальцим = нефелин + альбит + 2 H_2O (1 и 2 — расчетные данные, 3 — данные Гринвуда (Greenwood, 1961)); на рисунке справа показана также кривая равновесия жидкость ↔ пар для воды и (штрихами) наклоны линий равновесий 1 и 2, если допустить, что соответствующие им реакции происходят в паровой фазе

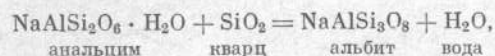
станием ΔV . По этой же причине должен был бы уменьшаться угол наклона равновесных кривых, если бы реакции образования и разложения цеолитов проходили в докритической области при давлении ниже давления насыщенных паров (рис. 42).

Скудные экспериментальные данные, отмечающие крайне незначительное изменение положения границ областей кристаллизации цеолитов при повышении давления примерно до 3000 атм, имеются и для синтеза анальцима в обогащенной кремнеземом части системы $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, а также для синтеза томсонита, эпистильбита и некоторых других цеолитов. Расширение температурного поля более гидратированного (и более богатого SiO_2) морденита, по-видимому, может оказаться причиной вытеснения им гейландита из продуктов синтеза с ростом давления (Coombs et al., 1959; Nakajima, Koizumi, 1964a).

Теоретически, однако, имеются все основания предположить, что продолжение этих кривых должно изменять знак угла наклона. Причина заключается в очень высоком мольном объеме цеолитов. Сжатие воды, происходящее при возрастании давления, может вызвать изменение знака ΔV и, следовательно, dP/dT . Благодаря этому при дальнейшем увеличении P рыхлые цеолитовые структуры начнут вытесняться менее гидратированными более плотными фазами.

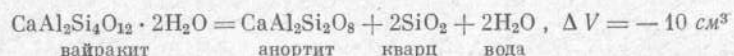
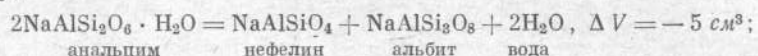
Отрицательный объемный эффект реакций дегидратации цеолитов можно ожидать также тогда, когда эти реакции происходят при относительно невысокой температуре, так как с понижением

температуры при одном и том же давлении уменьшаются мольные объемы воды. Так, реакция



находящаяся в равновесии при 150° и давлении около 1000 атм, имеет согласно расчету наклон в указанной точке $dP/dT \approx -95 \text{ атм/град}$ (рис. 42).

При комнатной температуре и нормальном давлении многие реакции дегидратации цеолитов имеют отрицательное ΔV . Например,



и т. д.

Это указывает, что повышение давления будет приводить к понижению свободной энергии подобных реакций $[(\partial \Delta G / \partial P) = \Delta V]$, что в конце концов должно сдвинуть ее в правую сторону. Однако эти переходы лежат за пределами возможностей аппарата, применяемой обычно при синтезе цеолитов. Поэтому можно отметить, что в диапазоне давлений от давлений насыщенного пара до 2000—3000 атм изменение этого параметра не оказывает существенного сдвига на положение границ полей кристаллизации цеолитов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КИНЕТИКУ

Наряду с воздействием на сдвиг равновесий изменение параметров кристаллизации цеолитов может изменять и кинетические условия, воздействуя на скорости реакций. Следствием этого будут, как уже отмечалось, не равновесные переходы, а нарушение устойчивости метастабильных состояний.

Хорошо известен факт возрастания константы скорости реакции с увеличением температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, и увеличение скорости реакций кристаллообразования с температурой не требует особой аргументации.

Увеличение pH также катализирует реакции цеолитообразования, что следует из непосредственных экспериментов по изучению кинетики образования цеолита А (Kerr, 1966a). Увеличение щелочности ускоряет обе стадии процесса роста: самопроизвольное зарождение ядер кристаллизации и инициируемый рост. Это влияние наглядно иллюстрируется также тем, что при относительно низких температурах исходные смеси, содержащие мало окиси

натрия, не дают кристаллических продуктов, а смеси с большим содержанием щелочи полностью раскристаллизовываются. При использовании гелей с разными катионами быстрее раскристаллизовываются те, которые содержат более сильные основания. Благодаря этому, например, последовательно уменьшается нижняя температура, при которой из аморфных смесей могут воспроизводимо образовываться Ca-, Sr- и Ba-клиноптилолиты (Hawkins, 1967).

Кинетический эффект повышения щелочности среды по результатам воздействия на метастабильные равновесия подобен эффекту удлинения времени кристаллизации. Одновременное сочетание длительной кристаллизации и щелочности приводит к максимальному сокращению областей метастабильного роста.

Следует заметить, что повышение pH раствора в практике синтеза цеолитов из гелей связано, как отмечалось в главе III, с двумя причинами: 1) повышением количества оснований, добавляемых к исходному гелю, и 2) концентрированием геля. Во втором случае происходит относительное уменьшение количества раствора (объема кристаллизации), что, как отмечено в § 1, удлиняет период индукции. Поэтому эффект изменения концентрации гелей на кинетику будет суммарным. Однако его направление, по-видимому, определяется все же увеличением щелочности при концентрировании. В пользу этого свидетельствует более быстрая раскристаллизация гелей, содержащих меньше H_2O (рис. 32, а, б и 33, а, б).

Изменение давления в некоторых случаях тоже помогает раскристаллизации гелей. Так, повышение давления с 1000 до 2500 атм понижает температуру образования гейландита с 250 до 200°. Это воздействие, по всей видимости, вызвано уменьшением свободной энергии реакции образования гейландита с ростом давления, так как связывание воды в его структуре может характеризоваться уменьшением объема. Однако в общем влияние давления на скорости цеолитообразования, вероятно, несущественно.

§ 4. ПРИМЕРЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ФАЗ И ИХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТОВ

Выявление стабильных фаз при синтезе цеолитов затруднено обстоятельствами, о которых речь шла выше. Высокая степень пересыщения растворов, возникающих из аморфного исходного материала, и низкие скорости кристаллообразования в рассматриваемых условиях делают возникновение и сохранение метастабильных состояний скорее правилом, чем исключением. Поэтому в

большинстве случаев невозможно определить положение границ, отвечающих истинному равновесию между стабильными фазами, путем обычного приема — достижения этих границ с разных сторон.

Однако сопоставляя условия, в которых существует разная вероятность метастабильного роста, можно судить об относительной стабильности различающихся между собой продуктов, возникающих в этих условиях. Подобный анализ может указать также на предельные значения параметров истинно равновесных границ, которые ограничены условиями непосредственно наблюдаемых при синтезе переходов. Наконец, рассмотрение фазовых ассоциаций и их изменения при изменении параметров синтеза иногда может помочь различить, вызваны ли они неравновесным необратимым переходом или связаны с метастабильным равновесием.

В ряде случаев можно сделать бесспорные заключения, касающиеся метастабильности тех или иных фаз, если они, взятые в качестве исходных продуктов или образующиеся первоначально при синтезе из аморфного субстрата, перекристаллизуются в длительных опытах. Появляющиеся новообразования термодинамически более стабильны.

Можно полагать, что повышение щелочности минералообразующего раствора также способствует возникновению более стабильных новообразований. Однако наблюдаемые при этом изменения могут быть и следствием сдвига реакции в сторону образования обедненных SiO_2 продуктов, точно так же, как повышение температуры может привести к образованию менее гидратированных фаз. Кроме того, повышение щелочности, сопровождаемое концентрированием раствора, может привести к реакциям дегидратации. Поэтому оценка стабильности фаз на основе влияния изменения щелочности обусловлена исключением в данном случае эффекта pH на сдвиг равновесий.

Наконец сравнение продуктов синтеза, возникающих из разных исходных материалов, в частности из аморфного субстрата и из кристаллических веществ, дает основания для предположений относительно стабильности фаз. Как отмечено в § 2, из кристаллического исходного материала более устойчивые продукты возникают со значительно большей вероятностью, чем из аморфного материала.

Наиболее обширные сведения по фазовым взаимоотношениям имеются по системам, представляющим интерес для геохимии: натриевой и кальциевой.

Среди натриевых цеолитов наиболее широким полем кристаллизации обладает анальцит; максимальная температура его стабильности превышает 500° (рис. 42). При этом определяемая экспериментально граница дегидратации анальцита равновесна, так как достигается с обеих сторон. Ниже этой границы нефелин

и альбит под давлением паров воды переходят в анальцит, а выше анальцит дегидратируется с образованием нефелина и альбита. В этом равновесии альбит участвует в виде высокотемпературной модификации.

Однако в обогащенной кремнеземом части системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ поле кристаллизации анальцита ограничено более низкими температурами, значения которых снижаются с увеличением длительности опытов с 400° (Saha, 1964) до 240° (Сендеров, 1968). Вытеснение анальцита альбитом с возрастанием длительности кристаллизации свидетельствует о склонности первого метастабильно расти из аморфного исходного материала выше границы его стабильности в области, где устойчив альбит (Sand et al., 1957; Coombs et al., 1959). Максимальное сужение области метастабильного роста наблюдается при применении в сочетании с длительной кристаллизацией щелочных сред. Даже незначительное присутствие гидроокиси натрия в исходных смесях (концентрация образующегося в реакторе раствора может не превышать 1%) способствует кристаллизации при 240° альбита с кварцем. Таким образом, эта температура является верхним пределом устойчивости анальцита в насыщенной SiO_2 среде (кварц присутствует), устанавливаемым на основании результатов синтеза. Истинная линия равновесия анальцита с альбитом, ограниченная этим пределом, должна проходить при более низких температурах. Кемпбелл и Файф, используя результаты по растворению альбита в растворе, который по их предположению был насыщен относительно альбита и кварца, нашли, что перечисленные фазы находятся в равновесии с водой под давлением ее насыщенных паров при 190° (Campbell, Fyfe, 1965). Хемли, сравнивая растворимость этих фаз, определил более низкое значение для температуры их равновесия, которое при 1000 бар (987 атм) составляет 150° (Hemley, 1966).

Сужение температурной области кристаллизации анальцита, вероятно, находится в связи с сокращением интервала составов его твердых растворов. Сосуществующие с альбитом анальциты, появляющиеся при повышенных pH, приближаются по соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ к идеальной формуле, где это соотношение равно 4. Эти изменения не связаны с уменьшением активности кремнезема, так как химический потенциал данного компонента фиксирован в присутствии фазы, содержащей постоянное количество SiO_2 — альбита.

При образовании анальцитов в результате перекристаллизации минералов интервал составов твердых растворов этих цеолитов также сокращается, во всяком случае со стороны обогащенных кремнеземом разностей. Эти факты заставляют считать подобные разности метастабильными (Сендеров, 1968), по крайней мере в том интервале температур, где эти наблюдения были проведены, т. е. выше примерно 200° .

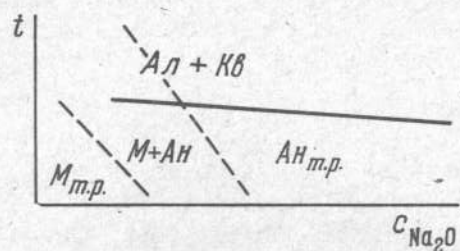


Рис. 43. Схема фазовых взаимоотношений при синтезе морденита

Сплошная линия—необратимый переход; пунктир—обратимое равновесие; Ал — альбит, Ан — анальцим, Кв — кварц, М — морденит; т. р. — твердый раствор

С постоянством состава цеолитов может быть связано упорядоченное распределение в их каркасе Si и Al, что отмечалось в главе I. Тогда сокращение интервала изменения состава цеолита должно характеризовать возрастание степени упорядочения в его решетке, а также его термодинамической стабильности. Здесь уместно провести аналогию с полевыми шпатами, у которых при относительно низких температурах стабильны упорядоченные формы, а неупорядоченные устойчивы при повышенных температурах.

Ниже температуры образования альбита из богатых SiO_2 составов аморфных смесей наряду с анальцимом кристаллизуется Na-морденит. Его поле также сокращается с удлинением кристаллизации и возрастанием щелочности. Это понятно, так как в § 2 было указано на метастабильность этой фазы и неравновесность ее ассоциаций с кварцем. Однако границы области кристаллизации морденита, по-видимому, могут характеризовать и метастабильные равновесия. Под ними подразумеваются границы, относящиеся к закономерному переходу под влиянием увеличения щелочности от морденит-к-анальцимсодержащим ассоциациям (рис. 35). Если бы разложение морденита с образованием анальцима характеризовало появление более устойчивых ассоциаций фаз, то наряду с последним должен был бы возникать кварц. При более высокой температуре это имеет место, хотя вместо анальцима образуется не уступающий ему по содержанию SiO_2 альбит. Однако при температурах, при которых синтезируется морденит, растворы остаются пересыщенными кремнеземом, хотя с изменением pH активность SiO_2 в них может изменяться. Схематически эти взаимоотношения фаз изображены на рис. 43, построенном на основе рис. 35.

Условия длительной кристаллизации при высокой щелочности приводят к сокращению области синтеза из гелей и вытеснению

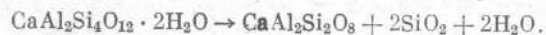
из его продуктов при температуре выше 100° цеолита Na-P (Na-гарронита) анальцимом (Taylor, Roy, 1964; Сендеров, 1968). В опытах с гелями, содержащими заправку натролита, возрастание щелочности приводило к вытеснению Na-гарронита, а также На-шабазита не только анальцимом, но и натролитом. Кроме того, натролит и анальцим образовывались при перекристаллизации натриевых алюмосиликатов, а цеолиты шабазитовой группы и гарронит не возникали из кристаллической шихты в условиях, сопоставимых с теми, в которых они синтезировались из натриевых алюмосиликагелей (Сендеров, Хитаров, 1966).

Перечисленные факты позволяют считать, что среди натриевых цеолитов натролит и анальцим, состав которого приближается к идеальной формуле с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, термодинамически относительно более устойчивы. В то же время образование гарронита, цеолитов группы шабазита, обогащенных кремнеземом анальцимов, морденита связано с метастабильным ростом из высококреационного аморфного исходного материала. Это относится и к Na-фожазиту и цеолиту А, так как они перекристаллизуются в длительных опытах: Na-фожазит — в А (Regis et al., 1960), А — в гарронит (Barger et al., 1959a; Taylor, Roy, 1964). Кроме того, и кинетические данные (Kegg, 1968) свидетельствуют, что кубический гарронит (В) должен быть стабильнее фожазита (Х).

Метастабильные состояния и фазы легче возникают и сохраняются в более низкотемпературных и менее щелочных условиях. Поэтому изменение состава исходных гелей, приводящее к повышению щелочности кристаллообразующего раствора, так же как повышение температуры кристаллизации, повышает вероятность роста стабильных фаз. Если изменение этих параметров не выходит за границы области устойчивости какой-либо одной фазы, то оно может отразиться в одинаковой последовательности смены фаз при повышении и температуры, и щелочности, которая должна характеризовать порядок нарушения относительной устойчивости метастабильных состояний. Такая последовательность отмечается для переходов Na-гарронит → анальцим, а при синтезе в области наиболее бедных кремнеземом составов для переходов: Na-фожазит (Х) → NaА → Na-гарронит → гидроксил-содалит. Эти реакции (за исключением Na-гарронит → гидроксил-содалит) наблюдались и при удлинении времени синтеза, и мы вправе предположить, что они характеризуют движение системы к более устойчивому состоянию. Однако, строго говоря, такое толкование не единственное. Возрастание температуры и возрастание щелочности, если последнее сопровождается повышением концентрации раствора и падением вследствие этого активности воды, может привести к смещению реакций дегидратации, каковыми являются звенья рассматриваемых последовательностей. Лишь в случае, когда не происходят десиликация и дегидратация, однозначно можно считать, что реакция — следствие нарушения метастабильности.

Такой реакцией, по-видимому, является переход, под влиянием роста щелочности среды, кубического гарронита в более низкосимметричный и потому более упорядоченный тетрагональный гарронит.

Суждения о фазовых взаимоотношениях и стабильности цеолитов в системах с другими катионами основаны главным образом на сведениях по синтезу и разложению этих минералов. Условия разложения при этом указывают область, где тот или иной минерал определенно не стабилен. Влияние щелочности здесь не исследовалось. Среди кальциевых цеолитов вайрацит, подобно анальциму среди натриевых, синтезируется из аморфной и кристаллической шихты в широкой области температур, достигающих 500°. С дальнейшим повышением температуры вайрацит дегидратируется с образованием анортита:



Эта реакция происходит с выделением кремнезема, поэтому в присутствии аморфного SiO_2 легко возникают метастабильные равновесия, приводящие к ее сдвигу влево и расширению поля вайракита. Однако в присутствии кварца, как показано в работе Кумбса (Coombs, 1960), анортит образуется начиная с 295°. Это убедило Кумбса в том, что вайрацит не может быть стабилен выше указанной температуры.

Ниже 300° вайрацит в свою очередь оказывается стабильнее ряда Са-цеолитов. Так, Са-шабазит и Са-филлипсит перекристаллизуются в вайрацит выше соответственно 230 и 260°, а гейландит вытесняется вайрацитом при повышении продолжительности опытов выше 280° (Hoss, Roy, 1960; Coombs et al., 1959).

В кальциевой системе образование обогащенных кремнеземом форм цеолитов также представляет метастабильные равновесия и не происходит при использовании в исходной шихте кварца. Это относится к Са-мордениту (Coombs et al., 1959), Са-клиноптилолит и Са-феррьерит кристаллизуются лишь из аморфных веществ, содержащих кремнезем в высокорекреационной форме (Hawkins, 1967).

В пользу широкого развития метастабильных состояний при синтезе Са-цеолитов свидетельствует и преобладание среди его продуктов не часто встречающихся в природных месторождениях эпистильбита и вайракита по сравнению с широко распространенными естественными цеолитами — ломонтитом, гейландитом, сколецитом, синтез которых затруднен. Тем не менее незначительные данные по искусственному получению последних позволяют говорить о пределах, ограничивающих области их стабильности. На конкретных значениях пределов стабильности и условий образования ломонтита, гейландита, сколецита, а также некоторых других цеолитов, представляющих интерес для геохимии, мы остановимся в следующей главе.

Резюмируя сказанное в этом параграфе, подчеркнем, что из-за низких скоростей реакций образования зародышей устойчивых фаз при синтезе цеолитов метастабильный рост — обычное явление. Это существенно осложняет выявление истинно равновесных взаимоотношений и стабильных фаз. Однако сопоставление условий, в которых существует разная вероятность для метастабильного роста, а также данных синтеза и разложения минералов, позволяет оценить пределы, за которые не могут выходить равновесные границы, и относительную термодинамическую устойчивость продуктов синтеза.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В ПРИРОДЕ

В зависимости от t , p , концентрации и химического состава раствора образуется тот или другой цеолит.

(В. И. Вернадский, С. М. Курбатов. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. ОНТИ, 1937, стр. 310).

Вопрос о физико-химических параметрах образования цеолитов может быть рассмотрен в двух аспектах. Это, во-первых, условия появления цеолитов как группы минералов в целом и место их в геологических процессах и, во-вторых, причины возникновения тех или иных представителей этой группы. Ответ в плане первого из этих аспектов может быть дан в настоящее время довольно определенный, так как он может быть более общим. Условия же образования в природе отдельных цеолитов остаются до сих пор во многих случаях неизученными и неясными. Тем не менее в этой главе делается попытка осветить обе стороны поставленного вопроса.

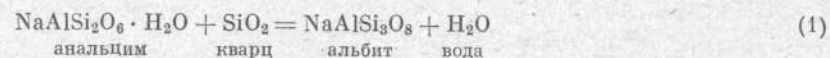
Закономерности влияния на кристаллизацию цеолитов переменных параметров температуры, давления, активности кремнезема и pH, рассмотренные в главе IV применительно к синтезу цеолитов, сохраняют свою силу и в природных системах, которые разбираются в настоящей главе. В этой главе, помимо перечисленных, обсуждаются также факторы, вызывающие смещение равновесий благодаря воздействию на химический потенциал воды. Рассмотрена также возможная роль метастабильных состояний при природном цеолитообразовании.

§ 1. $P-T$ ПРЕДЕЛЫ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В СВЕТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И РАСЧЕТОВ

В предыдущей главе было отмечено, что при синтезе цеолитов метастабильный рост — обычное явление. Однако анализ влияния продолжительности кристаллизации и изменения условий, катализирующих реакции, эксперименты по разложению цеолитов, данные по стабильности тех минеральных ассоциаций, которые вытесняют цеолиты в природных месторождениях, а также некоторые теоретические соображения и геологические наблюдения позволяют наметить для наиболее широко распространенных цеолитов предельные параметры температуры и давления, за которыми образование цеолитов невозможно в природе и которые с той или иной степенью приближения отвечают границам полей их стабильности.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕДЕЛЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЦЕОЛИТОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Температурная область кристаллизации того или иного цеолита зависит от состава системы, в которой он образуется. Например, анальцит в присутствии кварца устойчив в относительно узком интервале. Его разложение по реакции



по данным синтеза при низких давлениях происходит при 240°, что определяет лишь максимальную температуру возможной области стабильности анальцита в насыщенной кремнеземом среде (Сендеров, 1968). На близкую 200° температуру равновесия указанной реакции указывает и возможность синтеза альбита при невысоких давлениях при 210° (Chagnon, Saull, 1966), а также данные В. Г. Гогишвили с соавторами (1968), которые при искусственной перекристаллизации обсидиана в анальците выше 200° в качестве промежуточного продукта получили альбит, а ниже этой температуры наблюдали непосредственную анальцитизацию стекла. Понижение температуры синтеза альбита могло быть, однако, результатом высокой концентрации растворов, влияние которой мы рассмотрим подробно ниже.

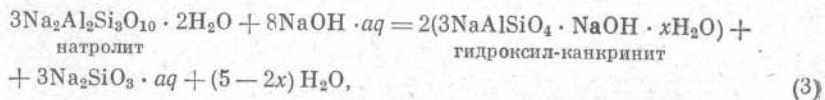
Реальная температура записанной выше реакции оценивается на основании экспериментов по растворимости участвующих в ней фаз. Кемпбелл и Файф (Campbell, Fyfe, 1965) указали, что это значение равно 190°, но, возможно, также является лишь максимальным верхним пределом истинной границы. Хемли (Hemley, 1966) уточнил это значение, которое по полученным им результа-

там составляет $150 \pm 15^\circ$ при 1000 бар. Он же показал, что в 4 т растворе NaCl анальцит, альбит и кварц находятся при том же давлении в равновесии при 90° .

В среде, недосыпшенной кремнеземом, анальцит устойчив при значительно более высоких температурах, которые при давлении паров воды выше 630 атм превышают 500° (рис. 42). В системе такого состава разложение анальцита происходит по реакции



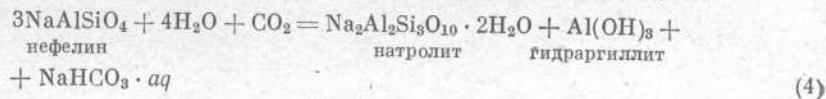
Поле устойчивости натролита (Сендеров, Хитаров, 1966) ограничено в щелочной среде 250° . Натролит перекристаллизовывается выше этой температуры с образованием фельдшпатоидов. В экспериментах с раствором NaOH реакция протекает по схематическому уравнению



где $x < 1$.

Приведенная температура, которая оценена как средняя между температурами синтеза и разложения натролита с точностью $\pm 50^\circ$, указывает на предельные значения для реакции образования натролита при высоких рН.

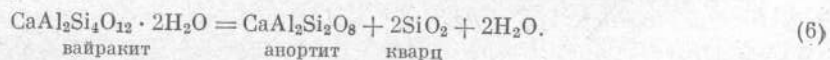
В растворах, реакция которых приближается к нейтральной, образование натролита должно происходить при еще более низкой температуре, например при шпреуштейнизации нефелина



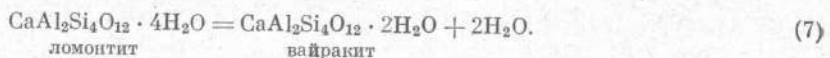
или разложении нефелина с образованием давсонита



Верхняя граница области устойчивости вайракита проходит около 300° (Coombs, 1960). Разложение вайракита происходит по реакции

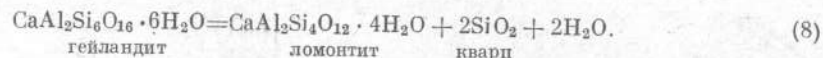


Однако, по-видимому, приблизительно эта же температура характеризует верхний предел поля стабильности ломонтита (Coombs et al., 1959), являющегося более гидратированным цеолитом по сравнению с вайрацитом:



Таким образом, температурное поле вайракита не должно быть широким.

В природных условиях ломонтит образуется при дегидратации гейландита по реакции, которая, если пренебречь малым содержанием щелочных катионов в этих цеолитах, может быть записана следующим образом:



Поскольку гейландит нестабилен выше 280° (при синтезе его при этой температуре и выше с увеличением длительности опытов возрастает количество вайракита в продуктах; Coombs et al., 1959), эта реакция находится в равновесии при какой-то более низкой температуре. По геологическим наблюдениям она близка температуре реакции анальцит + кварц = альбит + вода (Coombs, 1954; Wilkinson, Whetten, 1964). Десмин разлагается при 300° , т. е. приблизительно в тех же условиях (Harada et al., 1966).

Судя по результатам синтеза, ниже 300° лежат также области устойчивости сколецита и Са-томсонита, с которыми в природных условиях связаны тоже различные гидротермальные реакции. В то же время эпистильбит, синтезирующийся ниже 350° , по-видимому, кристаллизуется в метастабильных условиях, так как, исходя из температуры синтеза, можно было бы ожидать, что он должен в природных месторождениях вытеснять гейландит при возрастании температуры¹. Однако эта реакция в природных условиях не наблюдается. Природный кальциевый жисмондин разлагается при 235° (Hoss, Roy, 1960) и, следовательно, устойчив ниже этой температуры.

Верхняя граница области истинной устойчивости Са,Na-морденитов не должна превышать 210° для разностей, обогащенных кальцием, и температур, близких температуре поверхности, для богатых натрием разностей. Этот же предел для Са,Na-шабазита лежит ниже 230° , так как около указанной температуры в гидротермальных экспериментах наблюдается разложение минерала (Coombs et al., 1959; Hoss, Roy, 1960).

Опыты Хосс и Роя позволяют оценить предельную устойчивость и ряда других цеолитов. Определенные ими температуры относятся к давлению 1000 атм. В калиевой системе поля устойчивости цеолитов не могут выходить за 300° , так как калиевые формы филлипсита, жисмондина, гармотома, шабазита и гмелинита перекристаллизовываются в санидин (KAlSi_3O_8) при указанной

¹ Последние экспериментальные данные авторов книги указывают, что эпистильбит не может быть стабильным выше 300° , так как начиная с этой температуры он перекристаллизовывается в гидротермальных условиях при давлении 300 атм в вайрацит. В интервале температур $250-300^\circ$ при том же давлении эпистильбит замещает десмин; следовательно, он стабильнее последнего.

температуре. Среди бариевых форм максимальной устойчивостью обладает природный гармотом, разлагающийся с образованием целъзиана ($BaAl_2Si_2O_8$) при 330° . Природный Ca, K, Na -филлипсит при 270° перекристаллизовывается в вайрацит.

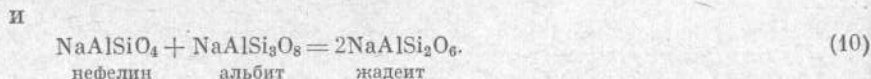
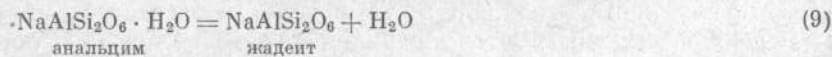
Таким образом, имеются все основания утверждать, что, за исключением анальцима, находящегося в недосыщенной кремнеземом среде, остальные цеолиты различного состава устойчивы при невысоких давлениях при температурах, не превышающих примерно 300° .

Внутри этого температурного интервала менее гидратированные фазы появляются при более высоких температурах, как, например, в последовательности гейландит \rightarrow ломонтит \rightarrow вайрацит. Реакции гидратации, как отмечалось в главе IV (§ 3), обычно сопряжены с реакциями присоединения кремнезема, что способствует увеличению устойчивости цеолита с большим числом молей H_2O в составе. Вероятно, поэтому в составе природных цеолитов намечается корреляция между содержанием SiO_2 и H_2O (рис. 20).

$P - T$ ПОЛЯ УСТОЙЧИВОСТИ ЦЕОЛИТОВ

Количество экспериментальных данных по влиянию давления на реакции цеолитообразования ограничено. Поэтому для определения $P - T$ параметров этих реакций приходится прибегать к более или менее приближенным расчетам. Кроме того, величины давлений, при которых цеолиты становятся неустойчивыми, можно оценить по давлениям, при которых образуются минералы, не сосуществующие с цеолитами в природных парагенезисах, возникающие на больших глубинах: жадеит, арагонит, лавсонит. Оценка положения границ полей стабильности цеолитов в зависимости от давления и температуры позволяет построить важные для характеристики процессов цеолитообразования в природе $P - T$ диаграммы.

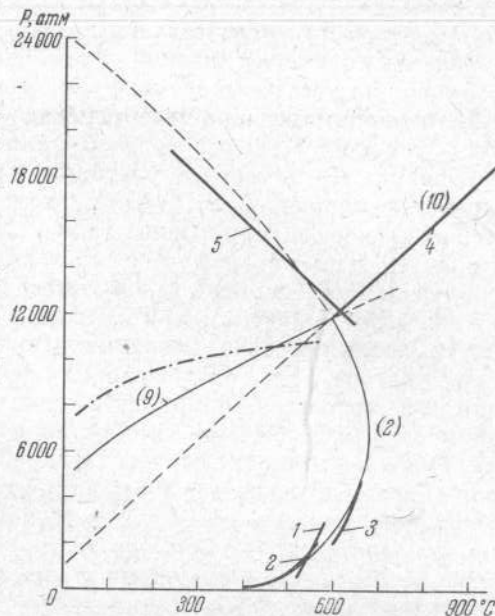
В качестве примера рассмотрим некоторые реакции в системе $NaAlSiO_4 - NaAlSi_3O_8 - H_2O$. В этой системе возможно несколько моновариантных реакций, в том числе реакция (2), а также реакции:



Для реакции (2) экспериментальные данные имеются до давления водяного пара около 5000 атм (рис. 44) (Yoder, 1950; Green-

Рис. 44. $P - T$ -кривые равновесий реакций: 2 анальцим = нефелин + альбит + $2H_2O$ (2); анальцим = жадеит + H_2O (9) и нефелин + альбит = 2 жадеит (10).

Жирные линии — экспериментальные данные: 1 — Yoder, 1950; 2 — Greenwood, 1961; 3 — Peters et al., 1966; 4 — Робертсон и др., 1963; 5 — Griggs, Kennedy, 1956. Тонкие линии — косвенные оценки; штрихи — метастабильные лучи равновесных кривых, штрих-пунктир — равновесие (9) по подсчетам Файфа и Валпи (Fyfe, Valpy, 1959)



wood, 1961; Peters et al., 1966 и др.). Положение линии равновесия (10) определено Робертсоном с соавторами (1963). Для реакции (9) экспериментальные результаты (Griggs, Kennedy, 1956) противостоят расчетным данным и положениям кривых реакций (2) и (10), что видно из приведенного ниже рассмотрения¹. Кроме того, данные Робертсона и соавторов намечают примерно при 600° и 12000 атм пересечение границ поля анальцима и полей жадеита и альбита + нефелина, образующихся в опытах из различного исходного материала, в том числе вблизи границ с полем анальцима в запечатанных капсулах из природного анальцима (Робертсон и др., 1963, табл. 2). Эти границы отвечают реакциям (2), (9) и (10).

Для определения положения равновесных кривых в области, где эксперимент не был проделан, можно использовать термодимические данные, известные, однако, не всегда с достаточной для этого точностью. Можно также оценить эти величины по положению равновесных кривых на определенных экспериментально участках. Таким путем можно попытаться, например, найти ΔG_{298} реакции (2). Поскольку наблюдаются некоторые различия в экспериментальных кривых этой реакции (рис. 44), имеет смысл

¹ В процессе подготовки рукописи этой книги к печати стали известны экспериментальные работы, в которых для реакции дегидратации анальцима с образованием жадеита указываются как отрицательный (Boettcher, Wyllie, 1967), так и положительный (Newton, Kennedy, 1968) наклоны.

основываться при подсчетах на наиболее подробных для условий относительно низких давлений исследованиях Гринвуда, линия которого для рассматриваемого равновесия показана на рис. 42.

В экспериментально воспроизведенной Гринвудом реакции участвуют не идеальные составы анальцима и нефелина, как в уравнении (2), а твердые растворы, несколько отличающиеся от них по соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, хотя количество молей воды, освобождающихся при разложении 2 молей анальцима, остается равным 2. Тем не менее расчет термодинамических величин с использованием кривой равновесия (2) основывается на идеальном уравнении, так как какие-либо поправки, учитывающие изменения состава, невозможны из-за незнания точного изменения состава всех фаз и незнания соответствующих этим изменениям приращений термодинамических функций. Сказанное подчеркивает приближенный характер расчета, но необходимо учесть, что изменение термодинамических характеристик реакции, вызванное отклонением составов кристаллических фаз от идеальных при сохранении неизменным числа молей воды, освобождающихся при дегидратации, не должно быть очень существенным. Надо также помнить, что в экспериментальной реакции участвует высокотемпературный альбит.

Из графика Гринвуда для линии равновесия реакции (2) следует, что наклон кривой равновесия в точке, координаты которой 1000 атм и 520° , составляет $+17 \text{ атм/град}$, а в точке 1500 атм , 545° он равен $+22 \text{ атм/град}$.

Из этих данных, определив объемный эффект реакции, можно по уравнению $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ найти энтропию реакции в соответствующих условиях. Приняв, что разница объемов твердых фаз, участвующих в реакции, известная из таблиц (Clark, 1966), не зависит от температуры и давления, и подсчитав по справочным данным (Kennedy, 1950a) мольный объем воды, оцениваем $\Delta V_{520^\circ\text{C}}^{1000}$ величиной $+32 \text{ см}^3$, а $\Delta V_{545^\circ\text{C}}^{1500}$ — величиной $+21 \text{ см}^3$. Отсюда $\Delta S_{520^\circ\text{C}}^{1000} \approx 13 \text{ э. е.}$, $\Delta S_{545^\circ\text{C}}^{1500} \approx 11 \text{ э. е.}$

Если бы в реакции участвовал низкотемпературный альбит, то изменение энтропии при 25° и давлении до 1500 атм составило бы около $+1 \text{ э. е.}$ Однако образование разупорядоченного высокого альбита повышает энтропию реакции примерно на $3-4 \text{ э. е.}$ (Holm, Kleppa, 1968; Waldbaum, 1968)¹. Принимая в первом приближении, что энтропия реакции линейно изменяется с температурой, оцениваем с точностью, не превышающей $\pm 1 \text{ ккал}$, изменение свободной энергии реакции (2) при 25° и $1000-1500 \text{ атм}$, величина которого составит $+4 \text{ ккал}$.

¹ Такая же величина разницы энтропии для высокого и низкого альбита получается, если, приняв ΔS_p перехода низкий альбит \rightarrow высокий альбит равным нулю, подсчитать ее, исходя из того, что это равновесие наступает приблизительно при 450° (McKenzie, 1957).

Другие, более низкие значения энтропии реакции, которые вероятны, если учесть, что для анальцима, образующегося при высоких температурах, также не исключены эффекты разупорядочения, в пределах отмеченной ошибки приведут к той же величине ΔG реакции. С указанной точностью полученное значение будет характеризовать изменение свободной энергии реакции и в стандартных условиях¹.

С ростом давления ΔG_{298} реакции уменьшается и можно ожидать, что при каких-то достаточно высоких значениях этого параметра реакция (2) начнет протекать в правую сторону. Можно было бы использовать уравнение Йодера и Вайра (1963):

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial P} = \frac{\Delta V}{41,3} = -0,119 - 0,254 \cdot 10^{-4} P + 2,071 \cdot 10^{-9} P^2,$$

чтобы оценить равновесное давление для реакции (2) при $t = 25^\circ$. Однако при решении этого уравнения относительно P для $\Delta G_{298}^{1000} = +4000 \text{ ккал}$ и $\Delta G_{298}^P = 0$ оказывается, что оно не имеет корней, так как функция $\Delta V = f(P)$, предложенная указанными авторами, проходит через минимум при $P \approx 6000 \text{ атм}$. Поэтому для определения равновесного давления следует отбросить третий член уравнения, дающий положительный вклад в функцию ΔV и обеспечивающий ее возрастание при высоких P . Очевидно, что в этом случае уравнение приведет к завышенному по абсолютной величине значению объемного эффекта и соответственно заниженному значению $P = 14\,000 \text{ атм}$, при котором $\Delta G = 0$. Если отбросим и второй член уравнения (иными словами, примем $\Delta V = \text{const}$), получим завышенное значение $P = 34\,000 \text{ атм}$. Следовательно, величина равновесного давления лежит где-то посередине и составляет $24\,000 \pm 10\,000 \text{ атм}$.

Таким образом, линия равновесия реакции (2) должна менять знак наклона, о чем свидетельствуют разные знаки объемного эффекта при высоких и низких температурах. Вблизи предполагаемой точки пересечения кривой реакции (2) с кривыми реакций (9) и (10) наклон должен быть отрицательным, так как в этих условиях $\Delta V \approx -5 \text{ см}^3$. Изменение объема подсчитано путем интерполяции данных Райса и Уолша (Rice, Walsh, 1957) для удельных объемов воды. Можно попытаться также оценить энтропию реакции (2) вблизи указанной точки (рис. 44). Эксперименты Гринвуда, а также Петерса с соавторами (Peters et al., 1966) показывают, что при 600° равновесное давление близко $2000-3000 \text{ атм}$,

¹ Эта величина находится в очень хорошем согласии со значением $\Delta G_{298}^0 = +4,2 \text{ ккал}$, которое может быть подсчитано для реакции (2) при учете ставших доступными в самое последнее время термодинамических данных для нефелина и высокого альбита (Hlabse, Kleppa, 1968; Waldbaum, 1968), а также данных для остальных участвующих в реакции фаз (Kelley et al., 1953; King, 1955; Wagman et al., 1965).

а наклон линии равновесия $\sim +30 \text{ атм/град}$. Оценки ΔV реакции (по данным Kennedy, 1950a, и с использованием их экстраполяции) позволяют грубо подсчитать ΔS в этих же условиях, которое составит от $+14$ до $+7 \text{ э. е.}$ Если предположить теперь, что при повышении давления до $12\,000 \text{ атм}$ изменение энтропии будет происходить в основном благодаря изменению энтропии водной фазы, то ΔS реакции в точке пересечения кривых оценивается (по данным Pistorius, Sharp, 1960) величинами от $+7$ до $+4 \text{ э. е.}$, а наклон составляет от -60 до -30 атм/град .

Проведенные подсчеты позволяют наметить положение кривой реакции (2) на $P - T$ диаграмме, что и сделано на рис. 44.

Положение линии равновесия реакции (10) определили, как уже отмечалось, экспериментальным путем Робертсон с соавторами. Экстраполяция линии равновесия к 0° C показывает, что ΔG этой реакции равно нулю при 1000 атм . Поскольку погрешность определения давления здесь $\pm 1000 \text{ атм}$, погрешность определения ΔG около $\pm 0,8 \text{ ккал}$. В пределах этой ошибки можно принять, что при 298° K и при 1000 атм ΔG также равно нулю¹.

Складывая теперь ΔG_{298}^{1000} реакции (2) с соответствующим значением для реакции (10), получаем оценку изменения свободной энергии реакции (9); она составляет $+2 \text{ ккал}$. Точность с учетом принятых ошибок для ΔG реакций (2) и (10) равна $\pm 0,9 \text{ ккал}$. При стандартном давлении ΔG_{298}^0 реакции должно быть примерно на $0,5 \text{ ккал}$ выше, но это значение не выходит за пределы точности оценки ΔG^2 .

Так же как в реакции (2), в реакции (10) участвует, вероятно, высокотемпературная разность альбита. Эта разность устойчива при 1000 атм выше примерно 450° (McKenzie, 1957), и с повышением давления линия, ограничивающая поле высокого альбита, незначительно изменяет свое положение (Orville, 1967). К тому же кривая равновесия (10) установлена на основании опытов по синтезу из стекла, в которых всегда получается высокий альбит (Tuttle, Bowen, 1951). Образование высокотемпературной разности альбита в обеих экспериментальных реакциях (2) и (10) не должно повлиять на величину свободной энергии реакции (9), определяемую из данных для первых двух реакций.

Для реакции (9), как и для реакции (2), оцениваем положение равновесной кривой на $P - T$ диаграмме. По уравнению Йодера и Вайра для (9) равновесное давление при 25° 5100 атм , причем если ошибка в величине ΔG около $\pm 1 \text{ ккал}$, то ошибка в значении P составляет от $+1100$ до -2000 атм .

¹ Подсчет по термодинамическим данным, взятым из работ, указанных в предыдущей сноске, приводит для реакции (10) к величине $\Delta G_{298}^0 = -3,5 \text{ ккал}$, находящейся в противоречии с экспериментальными результатами Робертсона с соавторами.

² Подсчет по справочным данным дает заниженное значение $\Delta G_{298}^0 = +0,35 \text{ ккал}$.

Реакция (9) интересна тем, что, являясь реакцией дегидратации, она тем не менее характеризуется уменьшением энтропии. Если считать, что изменение энтропии реакции с давлением происходит благодаря главным образом уменьшению энтропии жидкой фазы, то ΔS при 25° и давлении около 5000 атм составит примерно -8 э. е. Объемный эффект в этих условиях около -20 см^3 и, следовательно, наклон $+17 \text{ атм/град}$. Считая изменение объема и энтропии кристаллических фаз независимыми от давления, а разность их теплоемкостей — величиной постоянной, приближенно оцениваем наклон кривой вблизи точки 600° , $12\,000 \text{ атм}$. Так как $\Delta S_{600^\circ \text{ C}}^{12000} \approx -5 \text{ э. е.}$ и $\Delta V_{600^\circ \text{ C}}^{12000} \approx -19 \text{ см}^3$, то $dP/dT \approx +10 \text{ атм/град}$.

Следует указать, что поскольку при высоких температурах устойчивы анальцимы с пониженным содержанием кремнезема, при таких температурах, превышающих приблизительно 500° , нарушается бинарность системы анальцим — жадеит — пар. Поэтому в таких условиях анальцим преобразуется в жадеит не по уравнению реакции (9), а в зависимости от состава системы по одному из схематических уравнений: анальцим + альбит \rightarrow жадеит + H_2O или анальцим \rightarrow жадеит + нефелин + H_2O . Однако положение соответствующих этим уравнениям кривых вряд ли существенно отличается от продолжения кривой идеализированной в данном случае реакции (9), так как состав высокотемпературного анальцима незначительно отклоняется от идеального и вследствие этого незначительно меняются термодинамические характеристики реакций. Но тем не менее бинарность системы анальцим — жадеит — пар в указанных условиях следует рассматривать как приближение.

Положительный угол наклона для последнего равновесия предполагали также Файф и Валпи (Fyfe, Valpy, 1959; см. рис. 44), которые подвергли сомнению результаты эксперимента Григгса и Кеннеди (Griggs, Kennedy, 1956). Линия Григгса и Кеннеди имеет отрицательный наклон, и, как видно из рис. 44, ее положение близко положению метастабильного луча реакции (2).

Изображенные на рис. 44 реакции — не единственно возможные в рассматриваемой системе. Петерс с соавторами (Peters et al., 1966) определили в этой системе положение кривых плавления анальцима, а также нашли при 4700 атм и 665° точку инвариантного равновесия анальцим + нефелин + альбит + расплав + пар (рис. 45). Это исследование явилось важным экспериментальным подтверждением давно существовавших в петрологии и геохимии предположений о возможности кристаллизации анальцима из магматического расплава. В соответствии с числом фаз из инвариантной точки выходят пять моновариантных кривых.

Совмещение рис. 44 и 45 позволяет наметить общую конфигурацию поля анальцима. При этом ограничимся упрощенной схемой

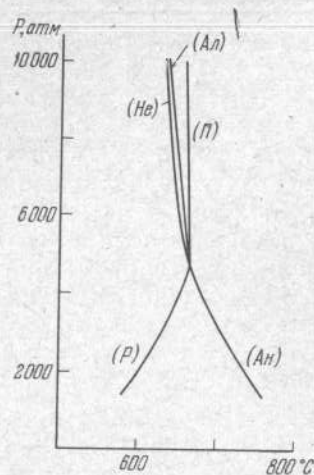


Рис. 45. Инвариантная точка в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$, в которой сосуществуют анальцит, альбит, нефелин, расплав и пар, и кривые моновариантных равновесий: (An) $\text{Al} + \text{He} + \text{П} = \text{P}$; (Al) $\text{An} + \text{П} = \text{He} + \text{P}$; (He) $\text{An} + \text{Al} + \text{П} = \text{P}$; (P) $\text{An} = \text{Al} + \text{He} + \text{П}$; (П) $\text{An} = \text{Al} + \text{He} + \text{P}$ (по Peters et al., 1966)

равновесных кривых, введя дополнительные условия, которые хотя и исключают из рассмотрения некоторые реакции плавления анальцитсодержащих систем, но тем не менее оставляют возможность при помощи этой схемы представить принципиальную картину поведения анальцита при высоких P и T .

Первое из этих условий — предположение, что состав расплава попадает на линию составов анальцит — пар, т. е. что система анальцит — расплав — пар бинарная (это предположение можно сравнить с допущением о бинарности системы анальцит — жадеит — пар при высоких температурах). На самом деле расплав вблизи инвариантной точки оказывается несколько обогащенным альбитовым компонентом, благодаря чему могут происходить две реакции (рис. 45): (Al) анальцит + пар = нефелин + расплав и (He) анальцит + альбит + пар = расплав. Однако кривые этих реакций практически сливаются и экспериментально трудно различимы. Если же пренебречь с целью упрощения диаграммы незначительным отклонением состава расплава от линии анальцит — пар, то можно рассматривать альбит и нефелин как индифферентные фазы, а равновесия (Al) и (He) — вырожденными в равновесие (Al, He) анальцит + пар = расплав, которое в результате слияния линий (Al) и (He) изображается на $P - T$ диаграмме одной кривой.

Вторым упрощающим рассмотрением допущением является исключение систем, содержащих недостаточное для образования паровой фазы количество H_2O . В системах, содержащих избыток этого компонента, реакция, в которой не участвует паровая фаза (П) анальцит = расплав + альбит + нефелин, невозможна. Таким образом, остаются лишь три кривые: (P) анальцит = альбит + нефелин + пар, (An) альбит + нефелин + пар = расплав

166

и (Al, He). После перенесения этих кривых на диаграмму для равновесий реакций (2), (9), (10) получим картину, изображенную на рис. 46. Эта схема относится к системе, состав которой, строго говоря, должен меняться в границах поля анальцита, для того чтобы последний во всем диапазоне условий, отвечающих этому полю, кристаллизовался в качестве единственной твердой фазы.

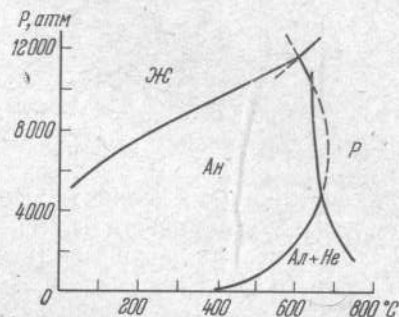


Рис. 46. Поле анальцита в системе анальцит — H_2O . Понимается присутствие в каждой точке фазы H_2O (пара или жидкой воды)

Ж — жадеит, An — анальцит, P — расплав, Al + He — альбит + нефелин

На рис. 46 видно, что кривая плавления анальцита (Al, He) (или в общем случае кривые плавления) должна дважды пересечься с кривой разложения этой фазы (2), положение которой оценено при построении графика на рис. 44. Если эти оценки признать верными, то следует заключить, что существует давление, выше которого плавление анальцита вновь становится невозможным¹.

Иную конфигурацию имеет поле анальцита в системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ (альбит) — H_2O , ограниченное кривой равновесия реакции (1). Кемпбелл и Файф (Campbell, Fyfe, 1965) рассчитали $P - T$ кривую этой реакции на основе величины $\Delta G^0_{298} = 330 \text{ кал}$, полученной из определений температуры ее равновесия и среднего значения приращения энтропии реакций дегидратации с температурой (использование справочных термодимических данных приводит к заключению о невозможности существования анальцита и кварца даже при 25°).

Оценка значения ΔG^0_{298} реакции (1) может быть произведена на основании данных по равновесию реакции (9). Равновесное давление для (1) не должно быть выше равновесного давления для (9), так как в противном случае оказалось бы, что жадеит +

¹ Если учесть приближенный характер оценок положения кривой дегидратации анальцита с образованием альбита и нефелина, то можно допустить возможность такого варианта, при котором не эта кривая пересекается с кривой плавления, а кривая дегидратации анальцита с образованием жадеита. Именно таким образом трактуют Бётчер и Вилли (Boettcher, Wyllie, 1967) полученные ими недавно экспериментальные результаты по системе $\text{NaAlSi}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$. В общем, однако, экспериментальные данные бесспорно свидетельствуют, что при любом варианте фазовых соотношений поле, в котором стабилен анальцит, протягивается вплоть до давлений 11—12 тыс. атм при температуре порядка 600° .

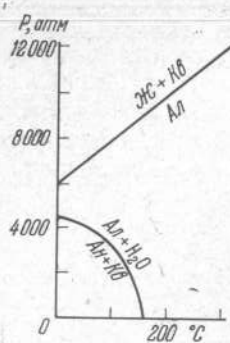


Рис. 47. Поле анальцима в системе альбит — H_2O

+ кварц стабильны ниже найденной экспериментально границы области их устойчивости (Берч, Ле-Комт, 1963), которая лежит при более высоких давлениях (рис. 47). Следовательно, при 298° К для реакции (1) $P_{\text{равновесное}} \leq 5100 \text{ атм}$ и, по уравнению Йодера и Вайра, $\Delta G_{298}^0 \leq 360 \text{ ккал}$.

Значение ΔG_{298}^0 реакции (1) можно получить, исходя из результатов Хемли (Hemley, 1966), согласно которым при 1000 бар равновесие достигается при 150°; ΔS_{298} реакции при указанном давлении, подсчитанное по справочным данным (с учетом изменения с давлением лишь энтропии жидкой фазы), составляет 1 э. е. Полагая ΔC_p реакции независимым от температуры до 150° и давления до 1000 бар (~1000 атм) и равным 6 кал/град, подсчитаем $\Delta S_{150^\circ\text{C}}^{1000}$, которое оказывается равным 3 э. е. Отсюда

$$\Delta G_{298}^{1000} = - \int_{423}^{298} \left(\Delta S_{150^\circ\text{C}}^{1000} + \Delta C_p \ln \frac{298}{423} \right) dT = + 250 \text{ кал.}$$

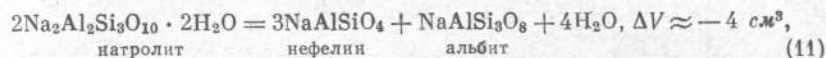
Применение уравнения Йодера и Вайра для зависимости $\Delta G = f(P)$ указанной реакции позволяет теперь оценить $\Delta G_{298}^0 = + 300 \text{ кал}$. По этому уравнению находим равновесное давление при 25°, при котором $\Delta G = 0$. Оно оказывается равным 4400 атм.

Для уточнения положения равновесной кривой по оценкам ΔS и ΔV определяем тангенсы углов наклона. Вблизи 150° и 1000 атм наклон составляет -95 атм/град . Отсюда равновесная температура при давлении насыщенных паров равна приблизительно 160°. В этой точке наклон, оставаясь отрицательным, становится заметно более крутым (от -600 до -700 атм/град) (рис. 42). В точке 25°, 4400 атм наклон кривой примерно -4 атм/град .

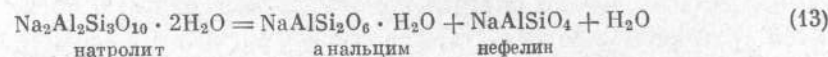
Подсчеты по данным Хемли несколько уточняют положение линии равновесия реакции (1), построенной Кемпбеллом и Файфом. Эта линия показана на рис. 47 вместе с экстраполированной

к низким температурам границей устойчивости жадеита в системе альбитового состава.

Как и анальцим, другой широко распространенный натриевый цеолит — натролит не может быть устойчивым при очень высоких давлениях. Об этом можно судить, если подсчитать объемные эффекты реакций разложения натролита, которые могли бы происходить при увеличении давления:

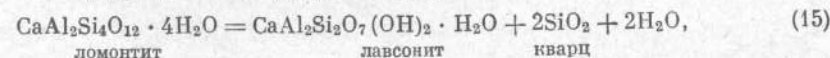
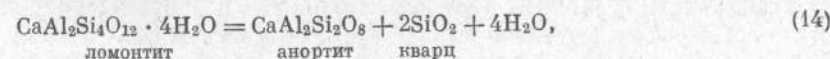


Хотя величины объемных эффектов, относящиеся к 1 атм и 25°, могут изменяться при изменении параметров, их знак свидетельствует о том, что с ростом давления реакции должны сдвинуться в сторону образования безводных алюмосиликатов. Однако давление, по-видимому, не оказывает существенного влияния на относительную устойчивость натролита и анальцима, так как реакция



характеризуется близким нулю изменением объема.

Для оценки полей устойчивости кальциевых цеолитов на P — T диаграмме можно прибегнуть к рассуждениям, аналогичным тем, которые использовались с этой целью для натриевой системы. Оказывается при этом, что система ломонтит — H_2O по своей топологии сходна с системой анальцим — H_2O (рис. 44 и 48) с той разницей, что участвующие в ней равновесия устойчивы в присутствии кварца. Эти равновесия записываются уравнениями:



Из этих трех реакций Крофорд и Файф экспериментально определили положение линии равновесия лишь для реакции (16) (Crawford, Fyfe, 1965). Они также расчетным путем оценили кривую реакции (15) (рис. 48). При этом, хотя термодимические характеристики для ломонтита отсутствуют, его свободную энергию и энтропию указанные авторы подсчитали, основываясь на данных по леонгардиту. Они полагали, что поскольку ломонтит легко превращается в леонгардит на воздухе, а последний при

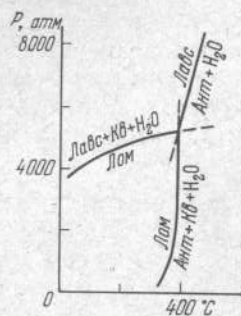


Рис. 48. Кривые равновесий реакций в системе $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} - \text{H}_2\text{O}$

Ант — анортит, Кв — кварц, Лавс — лавсонит, Лом — ломонтит

смачивании снова переходит в ломонтит, величина ΔG_{298}^0 реакции



которая по абсолютной величине не должна превышать $RT \ln P/P_s$ (где P/P_s — относительная влажность воздуха), не может превышать погрешность в определении ΔG_{298}^0 леонгардита. В пределах этой ошибки можно считать, что свободная энергия двух молей ломонтита равна свободной энергии леонгардита и жидкой воды.

Энтропия ломонтита также может быть приближенно оценена из энтропии леонгардита, если принять, что вклад в нее одного моля воды такой же, как вклад одного моля воды в энтропию леонгардита (он составляет около $12 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$; Сендеров, 1965а). Аналогичным путем может быть получена приближенная величина теплоемкости ломонтита.

Воспользовавшись этими величинами, можно оценить равновесную температуру при низких давлениях для реакции (14). В стандартных условиях изменения свободной энергии, энтропии и теплоемкости в этой реакции составят соответственно $+10 \text{ ккал}$, $+19 \text{ э. е.}$ и $+24 \text{ кал/град}$. Из этих данных равновесная температура при давлениях выше давления насыщенных паров воды определяется равной 360° .

Полученное при помощи расчета значение несколько выше того предела, который может быть предположен для равновесия ломонтит—анортит на основании экспериментальных данных, — примерно 300° . Это вытекает из следующих наблюдений. Вайрацит кристаллизуется вместо ломонтита выше 320° (Coombs et al., 1959), а сам вайрацит, по-видимому, выше 300° менее стабилен, чем анортит + кварц + H_2O (Coombs, 1960). Несмотря на скудость экспериментальных данных, им следует отдать предпочтение, учитывая к тому же крайне приближенный характер расчета. Поэтому 300° мы принимаем как приближительную температуру равновесия (14) при низких давлениях.

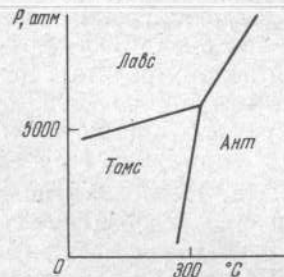


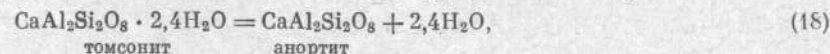
Рис. 49. Схема расположения поля томсонита на $P - T$ -диаграмме для системы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$

Лавс — лавсонит, Томс — томсонит, Ант — анортит

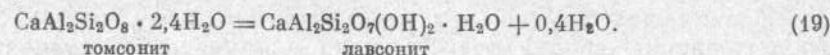
Чтобы наметить положение кривой реакции (14) на $P - T$ -диаграмме, оценим также углы наклона этой кривой в области низких давлений и в области предполагаемой инвариантной точки, координаты которой дает пересечение линий равновесия реакций (15) и (16). Основываясь на тех же допущениях, которые были использованы при рассмотрении анальцимсодержащих систем для аналогичных целей, получим при низких давлениях угол наклона около $+15 \text{ атм/град}$, а вблизи тройной точки $+60 \text{ атм/град}$. Объемный эффект реакции (14) вплоть до тройной точки остается положительным, и кривая этой реакции не меняет знака тангенса угла наклона на соответствующем участке, хотя этот угол заметно возрастает.

Однако изображенные на рис. 48 линии равновесия реакций (14) и, вероятно, (16), в которых участвует анортит, по-видимому, метастабильны и перекрываются полями других минералов (см. рис. 52). Среди них поле вайракита, которое заключено между полями ломонтита и анортита и должно выклиниваться с ростом давления из-за отрицательного объемного эффекта реакции дегидратации вайракита (6) (Coombs et al., 1959), а также поле пренита. При низких температурах поле ломонтита перекрывается полем гейландита. Возможные оценки положения этих полей с учетом геологических наблюдений проведены ниже.

В водных кальциевых алюмосиликатных системах, недосыщенных кремнеземом, образование цеолитов — гейландита, ломонтита, вайракита становится, очевидно, невозможным. Здесь устойчивы бедные кремнеземом цеолиты — сколецит, томсонит, которые с повышением давления должны замещаться более плотными минералами, например лавсонитом. Это иллюстрируется схемой фазовой диаграммы для важной с геохимической точки зрения системы $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 49). Поле Ca-томсонита сменяется здесь при повышении температуры полем анортита:



а при повышении давления — полем лавсонита:



Температурная граница при низком давлении лежит, как отмечалось выше, около 300° , причем возможно, что она также перекрывается полем пренита. При высоком давлении граница лежит, возможно, около $4000\text{--}5000\text{ атм}$ при 25° . Это следует из самого грубого расчета, в котором использованы $\Delta V_{\text{реакции}(19)} = -27\text{ см}^3$ при 25° и 1 атм и оценка $\Delta G_{298}^0 \approx -1100\text{ ккал}$ для Са-томсонита. Последняя получена суммированием вкладов безводного цеолита, свободная энергия образования которого приблизительно совпадает с энергией анортита, и воды, мольная свободная энергия которой допускается равной этой величине у другого кальциевого цеолита — леонгардита. Упомянутая оценка в сочетании со справочными данными дает для реакции (19) $\Delta G_{298}^0 \approx +3\text{ ккал}$. Оценки вероятных объемных и энтропийных эффектов реакции (18) при низком давлении и реакции (19) при стандартной температуре позволяют предполагать, что обе кривые имеют в указанных условиях положительный тангенс угла наклона.

Таким образом, хотя экспериментальные данные по влиянию давления на стабильность цеолитов весьма малочисленны, по более или менее приближенным расчетам давления, до которых устойчивы цеолиты, составляют несколько тысяч атмосфер. Вероятно, максимальной устойчивостью по давлению, как и по температуре, обладает анальцит в системах, недосыщенных кремнеземом (рис. 46).

Это заключение подтверждается экспериментальными исследованиями условий устойчивости минералов высокого давления — жадеита и арагонита, возникновение которых в природе исключает присутствие цеолитов (см. рис. 52).

Температурные пределы полей цеолитов при положительном наклоне линий реакций дегидратации незначительно возрастают относительно значений при невысоком давлении, которые рассмотрены в предыдущем разделе этого параграфа. Подобные соотношения схематически отражены, например, на рис. 49. Реакция дегидратации цеолита, устойчивого в более узком температурном диапазоне, может характеризоваться отрицательным наклоном линии равновесия, не пересекающей с границей устойчивости минералов высокого давления (рис. 47). Эти варианты находятся в связи с двумя типами диаграмм $P\text{--}T$ полей устойчивости цеолитов.

ЭФФЕКТЫ, ПРИВОДЯЩИЕ К ПОНИЖЕНИЮ ТЕМПЕРАТУР ДЕГИДРАТАЦИИ ВСЛЕДСТВИЕ ПОНИЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ВОДЫ

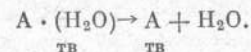
При рассмотрении влияния давления на реакции цеолитообразования в предыдущем разделе принималось, что $P_{\text{общее}}$ равно давлению водной фазы. Однако в природной обстановке

на умеренных глубинах, где образуются цеолиты и может существовать система открытых трещин, сообщающихся с поверхностью, допустимо ожидать, что в ряде случаев давление на твердые кристаллы ($P_{\text{кр}}$) и раствор ($P_{\text{раств}}$) различно. Кристаллы могут находиться под давлением вышележащей толщии пород ($P_{\text{нагр}}$), а раствор — лишь под давлением столба жидкости высотой, равной глубине, на которой располагается данный уровень. Разница в давлениях будет пропорциональна разнице плотностей твердой и жидкой фаз, т. е. $P_{\text{раств}} \approx 1/3 P_{\text{нагр}}$. Это условие не будет относиться к цеолитам, которые растут не в массе породы а в полостях — трещинах, миндалинах и т. д. Очевидно, что их кристаллы будут находиться под давлением $P_{\text{кр}} = P_{\text{раств}}$.

В случае низкой проницаемости вмещающих пород поры будут замкнуты, и раствор будет находиться под давлением $P_{\text{раств}} \geq P_{\text{нагр}}$, но в этих условиях давление на кристаллы и флюидную фазу будет также одинаковым: $P_{\text{кр}} = P_{\text{раств}}$.

Влияние эффекта разного давления на водную и кристаллическую фазы в реакциях с участием цеолитов рассматривали Эллис и Файф (Coombs et al., 1959), Гринвуд (Greenwood, 1961), А. А. Маракушев (1968).

Качественно направление воздействия этого эффекта становится ясным из следующего рассмотрения. Пусть реакция дегидратации цеолита схематически записана уравнением:



При температуре T_1 и давлении P_1 она находится в равновесии. Если давление на водную фазу упадет до $P_2 < P_1$ и наступят так называемые осмотические условия, то химический потенциал воды уменьшится, а изменение свободной энергии в реакции приобретет отрицательное значение, равное

$$\Delta G' = n \int_{P_1}^{P_2} V_{H_2O} dP = nRT \ln(a_2/a_1),$$

где a_2/a_1 — отношение активностей (или летучестей) воды при соответственно P_2 и P_1 , а n — число молей воды, освобождающихся при дегидратации.

В результате реакция сдвинется вправо, и, чтобы восстановилось ее равновесие, потребуются снижение температуры реакции до T_2 , что вновь повысит ΔG до нуля. Следовательно,

$$\Delta G' = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S dT.$$

Здесь ΔS — изменение энтропии в реакции, проходящей при давлении P_1 на твердые фазы и P_2 на воду.

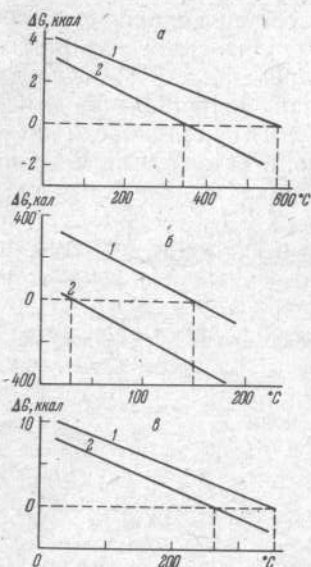


Рис. 50. Свободная энергия реакций дегидратации цеолитов при разном давлении на твердые и флюидные фазы

а — реакция: 2 анальцим = нефелин + альбит + 2 H₂O при $P_{кр} = P_{H_2O} = 2000$ атм (линия 1) и при $P_{кр} = 2000$ атм $> P_{H_2O} = 700$ атм (линия 2); б — реакция: анальцим + H₂O = альбит + кварц при $P_{кр} = P_{H_2O} = 1000$ атм (1) и $P_{кр} = 1000$ атм $> P_{H_2O} = 350$ атм (2); в — реакция: ломонтит = анортит + 2 кварц + 4 H₂O при $P_{кр} = P_{H_2O} = 2000$ атм (1) и при $P_{кр} = 2000$ атм $> P_{общ} = 700$ атм (2)

Если изменение объема в реакции дегидратации имеет положительный знак, то одновременное уменьшение давления на все фазы, от P_1 до P_2 , также вызовет понижение ΔG реакции дегидратации и падение вследствие этого равновесной температуры. Однако при дифференциальном изменении давления на водную фазу уменьшение ΔG и равновесной температуры значительнее, так как (в расчете на одно и то же число молей H₂O) $\Delta V_{реакции} < V_{H_2O}$, а $\Delta S_{реакции}$ в обоих случаях примерно одно и то же, поскольку энтропия твердых фаз относительно незначительно зависит от давления.

Сдвиги равновесной температуры, которые происходят при дифференциальном понижении давления на водную фазу, удобно оценить графически. Изменение свободной энергии реакции в условиях дифференциального давления ($\Delta G_{осм}$) можно определить, непосредственно прибавляя к $\Delta G_{реакции}$ при $P_{H_2O} = P_{кр}$ отрицательную величину $\Delta G'$, характеризующую приращение свободной энергии воды при падении давления; $\Delta G'$ легко подсчитывается по данным Писториуса и Шарпа (Pistorius, Sharp, 1960). Новая равновесная температура определяется условием $\Delta G_{осм} = 0$.

На рис. 50, а — в подобные подсчеты произведены для реакций дегидратации анальцима (1) и (2) и ломонтита (14), для которых возможны грубые определения изменения свободной энергии при разных температурах. Условия общего давления ($P_{общ} = P_{кр} \geq P_{H_2O}$) выбраны произвольно в 1000 атм для реакции (1) и 2000 атм для (2) и (14). Если общее давление определяется нагрузкой вышележащих пород, то такие давления существуют

на глубинах около 3 и 6 км. Вследствие приближенного характера подсчетов оправдано рассмотрение $\Delta G = f(T)$ в виде линейного приближения. Графики построены по точкам, отвечающим значениям ΔG_{298} и $\Delta G = 0$ при соответствующих давлениях. Величины ΔG_{298}^{2000} для реакций (2) и (14) определены по значениям объемных эффектов реакций. Для (14) используется среднее ΔV в интервале 1—4000 атм; ΔG_{298}^{1000} для (1) оценено в предыдущем разделе. Равновесные температуры (2) и (14) оценены по диаграммам на рис. 44 и 48. Результаты для функции $\Delta G = f(t)$ при дифференциальном давлении также сглажены до прямой линии.

Из полученных графиков вытекает, что условия, при которых возможно меньшее давление на водную фазу, чем на твердые, так называемые осмотические условия, могут привести к существенным сдвигам температуры реакции дегидратации цеолитов. Однако не ясно, осуществим ли подобный физический механизм, когда давление на кристаллы создается непосредственно твердой породой. Во всяком случае Г. Т. Остапенко (1968), изучавшему реакции разложения карбонатов при давлении поршня, отличном от давления углекислого газа на кристаллы, получить ожидавшийся эффект, аналогичный рассмотренному выше для реакций гидратации — дегидратации, не удалось. Но подобные условия можно воспроизвести, создавая давление смесью водяных паров с каким-либо газом. Давление воды, равновесной с гидратированными кристаллами, будет в такой системе ниже суммарного давления флюидной фазы, под которым находятся твердые вещества. Такие эксперименты были проделаны Гринвудом (Greenwood, 1961), применившим смесь H₂O + Ar.

По сути дела в рассматриваемых случаях понижение равновесной температуры связано с изменением активности (или химического потенциала) воды, которое может происходить как вследствие независимого изменения давления на твердые и флюидную фазы, так и вследствие разбавления флюидной фазы другими компонентами. Поскольку гидротермальные растворы существенно солевые, эффект, связанный с их концентрацией, может оказать заметный сдвиг на температуру дегидратации. Это отмечали, в частности, Кемпбелл и Файф (Campbell, Fyfe, 1965) для реакции анальцим + кварц = альбит + вода, а Хемли (Hemley, 1966) экспериментально продемонстрировал, что при 1000 бар равновесная температура этой реакции снижается со 150° в чистой воде до 90° в 4 m растворе NaCl.

В области условий, где растворимость летучих достаточно высока в водной фазе, они будут оказывать аналогичное влияние на активность H₂O. В частности, из экспериментов Гринвуда, который изучал равновесие между анальцимом, нефелином и альбитом в зависимости от общего давления смеси H₂O + Ar и соотношений этих компонентов, вытекает, как это следует и из теоретического рассмотрения, что при $P_{общ} > P_{H_2O}$ (при равновесии)

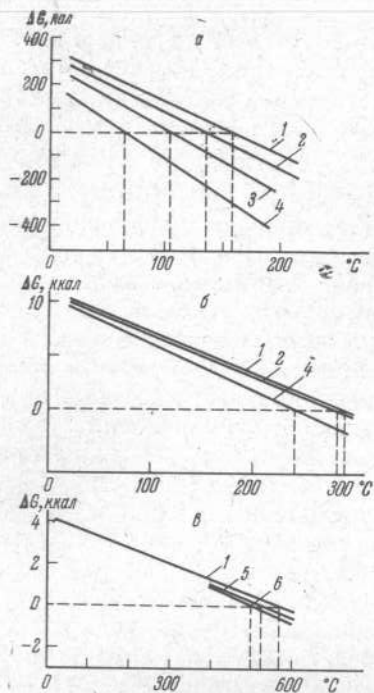


Рис. 51. Свободная энергия реакций дегидратации цеолитов при равновесии с растворами разной концентрации

а — ΔG реакции: анальцит + кварц = альбит + H_2O при различных температурах под давлением насыщенных паров при участии в ней воды и растворов NaCl разной концентрации;

1 — H_2O , 2 — 0,5 m NaCl, 3 — 4 m NaCl, 4 — насыщенный раствор NaCl; б — то же, для реакции: ломонтит = анортит + 2 кварц + 4 H_2O ;

в — понижение свободной энергии реакции: 2 анальцит = нефелин + альбит + 2 H_2O под общим давлением пара 2000 атм (линия 1), в котором активность воды равна 0,9 (линия 5) и 0,8 (линия 6); 1 — чистая H_2O

температура дегидратации меньше, чем когда то же самое давление создается лишь водой, т. е. $P_{\text{общее}} = P_{H_2O}$.

Оценка возможного влияния концентрации солей в водном растворе на температуру равновесия реакций дегидратации может быть произведена также путем подсчета величины отрицательного приращения свободной энергии реакции

$$\Delta G' = nRT \ln \frac{a'}{a},$$

где a'/a — отношение активности воды в солевом растворе к активности чистой воды. Если реакция проходит в условиях, когда присутствует паровая фаза, отношение активностей может быть заменено соответствующим отношением давлений паров. При использовании данных по давлению паров над солевыми растворами, собранных в «Международных критических таблицах...» (International critical tables..., III, 1928), данных, полученных Кивилом (Keevil, 1942) для повышенных температур, и данных М. П. Вукаловича (1965) для чистой воды, соответствующий сдвиг ΔG был подсчитан для реакций (1) и (14), когда они протекают при участии насыщенных и ненасыщенных растворов NaCl при давлении насыщенных паров (рис. 51, а, б). Хлористый

натрий — типичный компонент природных растворов, для которых вероятны самые различные степени минерализации.

Концентрации в насыщенном растворе представляют крайний случай, который позволяет оценить возможный масштаб рассматриваемого эффекта. Из графиков вытекает, что сдвиг может быть особенно существен в случае реакции (1), температура равновесия которой может упасть приблизительно на 100° .

Незначительная сжимаемость водных растворов позволяет пренебречь изменением химического потенциала воды при умеренном повышении давления. Поэтому сделанные оценки сдвига ΔG сохраняются и в некотором интервале давлений, более высоких, чем давление насыщенного пара.

На рис. 51, в показан сдвиг ΔG реакции (2) под влиянием разбавления водной флюидной фазы компонентом, понижающим активность воды на 0,1 (линия 5) и на 0,2 (линия 6) при общем давлении 2000 атм. Этим компонентом может быть какой-либо газ, например CO_2 , и если допустить, что понижение летучести воды в первом приближении пропорционально мольной доле второго компонента, то изображенные на рис. 51, в эффекты будут относиться к условиям, когда во флюидной фазе присутствует 10 и 20 мол. % другого газа.

Таким образом, рассмотренные эффекты, связанные с понижением химического потенциала воды, приводят к падению равновесной температуры гидратации. Поэтому эксперименты по установлению условий этих равновесий, проводимые с чистой водой, указывают на максимальную из возможных в естественных условиях температур дегидратации.

§ 2. ПАРАМЕТРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЦЕОЛИТИЗАЦИИ ПО ГЕОЛОГИЧЕСКИМ НАБЛЮДЕНИЯМ СОВРЕМЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ДАННЫМ ПО ИЗУЧЕНИЮ ВКЛЮЧЕНИЙ

Цеолиты представляют группу минералов, образование которых можно наблюдать в областях развития современных термальных источников, в современных морских осадках и отложениях соленых озер. Исследование подобных месторождений позволяет получить дополнительные характеристики условий возникновения этих минералов. Примеры их даны в табл. 17. Поскольку кристаллизация — процесс, проходящий во времени, отнесение наблюдаемых в настоящее время параметров к обстановке, в которой происходило отложение цеолитов, основано на допущении, что эти условия не изменились существенно с момента начала процесса. О максимальной продолжительности интервала, в течение которого должно было сохраняться постоянство условий, можно судить по возрасту подвергающихся цеолитизации пород. Так,

Таблица 17. Примеры современных условий образования цеолитов

Месторождение (литературный источник)	Цеолиты и сопутствующие минералы	Температура *, °С	Глубина, м
Нижне-Паратунское месторождение, Камчатка (Набоко, 1963; Пийп, 1937)	<i>Ломонтит</i> Хлорит, кальцит, сфен, кварц, халцедон и др.	—	100—300
Вайракей, Новая Зеландия (Steiner, 1955a; Coombs et al., 1959; Ellis, 1960; Ellis, Mahon, 1964)	<i>Морденит</i>	150—230	73—300
	<i>Гейландит</i>		В пределах
	<i>Ломонтит</i>	195—250	150—275
	<i>Вайраakit</i>	200—250	180—600
	Пренит	200	100
	Альбит	160—240	100—600
Адуляр и другие минералы	230—250	385—650	
Исландия, Рейкьявик (Sigvaldason, 1963; White, Sigvaldason, 1963)	<i>Неидентифицированные цеолиты</i>	90—120	50—200
	<i>Морденит</i>	120	176—185
	Монтмориллонит	90—120	50—200
	Кальцит	90—145	50—2000
	<i>Ломонтит</i>	115—145	160—2000
	Альбит, хлорит	Образуются в тех же условиях,	
	Пумпеллит	110—125	150—500
	Эпидот	140—145	900—2000
	Нонтронит	135—145	820—1650
	Клиноцезит	120—130	200—660

* Температура термальных вод при выходе на поверхность около 100°.

Оценка давления (атм)			Характеристика среды	
максимальное насыщенное пара H ₂ O	минимальное гидростатическое	литостатическое	вмещающие породы или породы, по которым равняются цеолиты	раствор в зоне цеолитообразования
1—15,5	1—46	1—135	Дацитовые туфы	Натрий-кальциевые сульфат-хлорид-бикарбонатные растворы; рН ** 8—9; минерализация <1%
—	—	30—80	Андезиты и их туфы	Кальций-натриевые хлорид-сульфатные воды; рН ** 6,4; минерализация <1%
5—28	8—27	20—80	Риолитовые туфы и брекчи из обломков стекла и пемзовидных лапиллей с прослоями аргиллитов и алевролитов	Натрий-калий-кальциевые хлорид-сульфат-бикарбонатные воды; рН ** 6,8—8,6; рН, вычисленный для вод, имеющих температуру 230°, в зоне образования морденита 6 при рН нейтральной точки 5,7 (Сендеров, 1965a); минерализация <1%
14—23	14—25	40—75		
15,5—40	17—52	50—160		
15,5	10	30		
6—33	10—53	30—160		
28—40	36—57	105—175		
0,7—2	6—20	15—55	Оливиновые и толеитовые базальты	Натриевые хлорид-карбонатные растворы; рН ** 9,2; минерализация ~0,3%, причем около 0,5 этого значения — растворенная кремнекислота
2	18—19	50		
0,7—2	6—20	15—55		
0,7—4	6—190	15—540		
2—4	16—190	45—540		
что и ломонтит				
1,5—2	15—49	40—135		
3,5—4	86—190	245—540		
3—4	79—160	220—445		
2—3	20—64	55—180		

** рН вод, выходящих на поверхность.

Таблица 17 (продолжение)

Месторождение (литературный источник)	Цеолиты и сопутствующие минералы	Температура *, °C	Глубина, м
Хвэрагерди, Исландия (Sigvaldason, 1963; White, Sigvaldason, 1963)	Неидентифицированные цеолиты	100—200	10—250
	Монтмориллонит	100—180	10—100
	Ломонтит	200—230	225—650
	Пумпеллиит	150—230	50—600
	Эпидот	230	450—650
	Клиноцоизит	200—230	250—500
	Хлорит	180—230	100—650
Верхний бассейн, Йеллоустонский парк, США (Fenner, 1936; Уайт, 1958)	Клиноптилолит Анальцим Адуляр, кварц, халцедон	120	19—26
		120—150	26—58
		—	—
Соленое озеро Тилс Марш, Невада, США (Нау, 1966)	Филлипсит (клиноптилолит, анальцим) Сирлезит	Температура поверхности	От поверхности осадка и поверхности озера 0,3—5
Натронное озеро, Танзания (Нау, 1966)	Анальцим (шабацит)	Температура поверхности	Максимальная глубина озера 2,5; от поверхности осадка 0—2
	Филлипсит (по краям Натронного озера)	—	0—1

Оценка давления (атм)			Характеристика среды	
максимальное насыщенное пара H ₂ O	минимальное гидростатическое	литостатическое	вещающие породы или породы, по которым развиваются цеолиты	раствор в зоне цеолитообразования
1—15,5	2—24	4—70	Современные вулканические породы: базальтовые туфы и лавы с прослоями риолитов	Натриевые хлорид-карбонатные растворы; рН** 9,4; минерализация 0,3%, причем около 0,5 этого значения — растворенная кремнекислота
1—10	2—10	4—30		
15,5—28	22—60	60—175		
5—23	6—55	15—160		
23	42—55	120—175		
5,5—28	24—26	70—135		
10—23	10—55	30—175		
2	3	6—8	Кластические породы из обломков обсициана и перлита риолитового состава и спекшегося кремнистого туфа. Их подстилают коренные обсицианы дацитового состава, но цеолиты развиты в зоне кластических пород	Натрий-калиевые хлорид-фторид-бикарбонатные растворы; рН** до 9,5; рН растворов на глубине (рассчитанный, по-видимому, по константам для обычных температур) 8 (Уайт, 1958)
2—5	3—6	8—17		
—	—	—		
—	~1	—	Риолитовые туфы с тронной и гейлюсситом (Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ ·5H ₂ O)	Натриевые хлорид-карбонат-бикарбонатные воды; рН 9,1—9,4. Минерализация 3—17%
—	~1	—	Иллитовый ил с гейлюсситом, тронной, пиррсовитом	Натриевые карбонат-бикарбонат-хлоридные воды; рН 9,70—9,85; минерализация 12—15%
—	—	—	Нефелинитовые туфы	

Таблица 17 (окончание)

Месторождение (литературный источник)	Цеолиты и сопутствующие минералы	Температура *, °С	Глубина, м
Неаполитанский залив (Müller, 1961)	Анальцим Каолинит, гидромусковит, кварц, халцедон, опал	—	Глубина моря 100—200; от поверхности осадка 0—0,15
Глубоководные осадки Тихого и Индийского океанов (по Нау, 1966; Coombs et al., 1959)	Филлипсит, гармотом, местами клиноптилолит, натролит, монтмориллонит, опал	~0	Глубина океана несколько тысяч метров; от поверхности осадка — очень незначительная

например, в Неаполитанском заливе цеолитизированные осадки были отложены не более чем 500 лет назад. В озере Тилс Марш наиболее глубокие из слоев риолитовых туфов, в которых развиваются цеолиты, образовались более 10 000 лет назад. В Пломбьере (Франция) цеолиты отложились в кладке стен бань, построенных римлянами вблизи термальных источников 2000 лет назад (по Уайту, 1958; Coombs et al., 1959). Однако эти цифры характеризуют лишь предельную «давность» начала образования цеолитов, и промежутки времени, необходимые для их формирования, могут быть более короткими, в особенности при относительно повышенных температурах. Эллис зафиксировал реакцию раскristаллизации в морденит погруженного в скважину обсидиана под действием природного термального раствора при 230° в опыте, продолжавшемся всего 17 дней (Ellis, 1960). Тем не менее возможность изменения в недавнем прошлом характеристик обстановки цеолитообразования не может быть полностью исключена. Такой вариант, правда как маловероятный, рассматривал, например, Сигвальдсон (Sigvaldason, 1963) при объяснении различий в уровнях, на которых появляются одни и те же минералы в разных районах термальных источников в Исландии.

Помимо месторождений, относительно подробная характеристика которых приведена в табл. 17, есть и другие примеры современного образования цеолитов под действием растворов горячих источников (Уайт, 1958) и в осадках (Нау, 1966). Это уже упоминавшийся Пломбьер, где шабазит, филлипсит, натролит вместе

Оценка давления (атм)			Характеристика среды	
максимальное насыщенное пара Н ₂ O	минимальное гидростатическое	литостатическое	вещающие породы или породы, по которым развиваются цеолиты	раствор в зоне цеолитообразования
	+ атмосферное			
—	10—20	—	Трахитовый и лейцит-тефритовый вулканический пепел	Морская вода; pH 7,8—8,4; минерализация 3,5%
—	Несколько сот атмосфер	—	В основном паллагитовые илы	Морская вода

с апофиллитом и другими минералами отлагаются при выходе на поверхность слабоминерализованных фторидных вод, имеющих максимальную температуру около 70°. Источники Хантерс и Боулдер в Монтане (США) отлагают в приповерхностных условиях десмин; их температура около 60—70°. Источники Пломбьер, Боулдер вытекают из гранитных пород, Хантерс — из жилы гипса; вода последнего почти нейтральная. При температуре 45° кристаллизуется десмин из термальных ключей в гранитах в районе Кленгуза, Велинград (Болгария; Костов, Филизова, 1961). Описан горячий источник в базальтах Риттер в Орегоне (США). Воды его имеют слабощелочную реакцию и отлагают шабазит, мезолит, анальцим, десмин вместе с кальцитом и опалом. Югаваралит вместе с ломонитом, шабазитом, морденитом и кварцем образуется при изменении андезитовых туфов горячими источниками в Югавара (Япония; Sakurai, Hayashi, 1952). С действием горячих источников Сульфур Бэнк в Калифорнии связано и образование при температурах, вероятно не превышавших 120°, близкого к цеолитам баддингтонита (Erd et al., 1964).

В современных отложениях соленых щелочных озер, помимо упоминавшихся в табл. 17 цеолитов, отмечалось образование эрионита (озеро Магади, Кения; озеро Чайна, Калифорния); в засоленных современных почвах был обнаружен анальцим.

Из разобранных примеров следует, что современному образованию цеолитов отвечают температуры от характерных для поверхности суши и дна океана до 250°. На отдельных месторож-

дениях наблюдается смена более гидратированных фаз с повышением температуры менее гидратированными или безводными (Вайракей, Йеллоустонский парк). Но наряду с этим можно отметить, что одни из наиболее оводненных цеолитов — морденит и гейландит образуются в указанном интервале при относительно высоких температурах — до 230°.

По данным о глубине образования цеолитов и о температурах, отвечающих этим глубинам, могут быть сделаны оценки давления насыщенного пара и гидростатического и литостатического давления на соответствующих уровнях. Максимальное из возможных для разных температур давление паров H_2O будет достигаться в чистой воде и легко может быть найдено по справочным данным. Эти значения приведены в табл. 17. В реальных солевых растворах это давление должно быть ниже.

Гидростатическое давление жидкого раствора в случае существования сообщающихся с поверхностью трещин будет определяться высотой столба жидкости над уровнем цеолитообразования. Если подсчитать, используя данные М. П. Вукаловича (1965), минимально возможные для температур, существующих у основания и наверху этого столба, плотности жидкой воды, то, беря из найденных значений среднюю величину и умножая ее на глубину в метрах, можно оценить гидростатическое давление столба раствора. Очевидно, эта оценка с учетом минимальных значений плотности дает заниженные величины, но даже они больше, чем завышенные значения давления насыщенных паров (табл. 17).

Таким образом, на всех уровнях цеолитообразования должен присутствовать жидкий раствор, а не пар. Лишь в случае наиболее высокотемпературных горизонтов появления морденита (230°) рассчитанное давление насыщенного пара приблизительно на 1 атм превышает гидростатическое давление воды. Это незначительное отличие, из-за отмеченных особенностей расчета, не может свидетельствовать, что в реальной системе присутствует пар. Однако в случае сопутствующего цеолитам на месторождении Вайракей пренита, для которого также проведены аналогичные оценки, значительное превышение давления пара над гидростатическим позволяет предполагать отсутствие на соответствующем уровне жидкой фазы.

Принимая среднюю плотность горных пород равной 2,7 г/см³, легко найти и давления нагрузки этих пород на глубинах цеолитизации¹. Если породы герметизируют раствор, то давление последнего может достичь давления нагрузки пород и даже превысить его. Эти соотношения обсуждались в предыдущем параграфе. При образовании цеолитов в придонной зоне водных бассейнов давление нагрузки создается только весом воды. В отложе-

ниях мелководных соленых озер оно близко к атмосферному, но в глубоководных осадках давление существенно выше.

В табл. 17 вслед за графами, в которых дается оценка давлений, приведены данные о составе вмещающих пород. В этих породах цеолиты образуют обособления в трещинах, различного рода пустотах, цементируют зерна других минералов и обломки породы или же они замещают основную массу породы, причем в вулканогенных образованиях развиваются в первую очередь по стеклу, а затем по фенокристаллам. Замещение местами может достигать существенной интенсивности, в результате чего (как это наблюдается, например, в Паужетке) цеолит становится иногда основным минералом породы. Однако соотношения между парагенезисом цеолитов и вмещающей породой могут быть прослежены и на древних месторождениях цеолитов, которые представляют для таких сопоставлений гораздо более обширный материал. Этого нельзя сказать о данных по растворам, действие которых приводит к возникновению цеолитов. Конкретные сведения такого рода могут быть почерпнуты лишь из наблюдений в районах современного цеолитообразования и из весьма скудных данных по газово-жидким включениям в цеолитах и ассоциирующим с ними минералам.

Основными компонентами растворов, как видно из табл. 17, являются ионы натрия и хлора. Помимо них, в качестве анионов в растворе могут находиться бикарбонат-, карбонат-, сульфат-, фторид-ионы, а в качестве катионов К и Са. Кроме того, присутствуют кремнекислота, борная кислота и могут присутствовать сероводород, недиссоциированная углекислота и многие другие составляющие в весьма невысоких концентрациях. Общая минерализация растворов на месторождениях гидротермального типа невысока, меньше 1%, но зато в водах, пропитывающих отложения соленых озер, она приближается к 20%.

Отмечалось, что в области Вайракей количество кремнезема в растворе близко к насыщению (Coombs et al., 1959), т. е. к величине растворимости кварца. Это, казалось бы, противоречит предположению об образовании морденита в пересыщенной SiO_2 среде. Однако вполне вероятно, что в поровых растворах, пропитывающих породу, содержащую силикатное стекло, может существовать локальное пересыщение SiO_2 на месте образования морденита. Возникновение пересыщения кремнеземом при взаимодействии вулканического стекла с раствором экспериментально показали Эллис и Махон (Ellis, Mahon, 1964). В связи с этим можно отметить еще один интересный факт, указанный С. И. Набоко (1963): оказывается, что на одной и той же глубине трещинные растворы несколько отличаются от поровых по составу. На Паужетке последние, например, на уровнях цеолитообразования более минерализованы (до 10 г/л вместо 5 г/л), более щелочны, но в то же время относительно обогащены сульфат-ионом.

¹ Оценки литостатического давления в табл. 17, превышающие 10 атм, округлены и приведены с точностью ± 5 атм.

Количество растворенного в водной среде кремнезема, его активность могут быть поставлены в связь с появлением тех или иных цеолитов. Так, например, в водах Натронного озера и озера Тилс Марш, в осадках которых образуется филлипсит, содержится 0,015—0,008% SiO_2 , в то время как в растворах, пропитывающих осадки озера Магади, содержащие эрионит, концентрация SiO_2 равна 0,05%.

pH цеолитообразующих растворов изменяется от близких к нейтральным значений до ~ 10 . При выходе термальных вод, содержащих сероводород, на поверхности происходит интенсивное окисление сульфидной серы и образование сульфат-иона. В результате этого в приповерхностных условиях термальные воды, имеющие на глубине щелочную реакцию, становятся кислыми. Возможно, этим объясняется пониженное значение pH хлоридно-сульфатных вод Нижне-Паратунских ключей, приведенное В. И. Пийпом (1937). С действием подкисленных вод связано образование в приповерхностной части гидротермально измененных пород на Камчатке и в Вайракей зоны аргиллизации — образования глинистых минералов. Вообще отмечается, что в районах развития кислых вод (Налычевские источники на Камчатке, бассейн Норрис в Йеллоустонском парке, Стимбот в Неваде) цеолитизация не характерна (Уайт, 1958; Sigvaldason, White, 1964; Набоко, 1963).

Поскольку в природных цеолитообразующих растворах находятся углекислота и карбонатные ионы, их соотношения позволяют контролировать pH этих растворов на основе уравнения

$$(\text{H}^+) = \frac{K_I(\text{CO}_2)}{(\text{HCO}_3^-)}$$

или для более щелочных условий

$$(\text{H}^+) = \frac{K_{II} \cdot (\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_3^{2-})}$$

Таким образом, знание констант диссоциации угольной кислоты и активностей в растворе карбонат-ионов и CO_2 позволяет определить pH этих растворов. Активности рассчитывают, исходя из концентраций и коэффициентов активности, определяемых с учетом ионной силы раствора (Рыженко, 1963б). Расчет pH по равновесию углекислота — бикарбонат произвел Эллис (Ellis, 1960) для термальных вод Вайракей. По его оценке pH их оказался слабокислым. Использование более точного значения величины первой константы диссоциации угольной кислоты, определенной Б. Н. Рыженко (1963а), показывает, что pH равен 6 и близок величине pH чистой воды (5,7) при температуре, для которой производился расчет (230°).

В связи с рассмотрением особенностей состава цеолитизирующих растворов интересны данные, которые приводит в своей работе В. И. Копорулиц (1962). При изучении вторичных изменений песчано-гравийных пород угленосной толщи Иркутского бассейна он обнаружил взаимосвязь их характера с составом подземных вод. Один из типов изменения состоит в образовании цеолитового цемента из томсонита и ломонтита, который возникает на глубинах в среднем 150—300 м. Оказывается, что цеолитовому типу изменения отвечает определенный тип подземных вод. Эти воды имеют гидрокарбонатно-натриевый состав и содержат в заметном количестве кальций и хлор; pH их 9 и выше, минерализация около 0,1%. В зонах замещения цеолита каолином присутствуют хлоридно-натриевые слабосульфатные воды, имеющие кислую реакцию. В зонах преобладания монтмориллонита развиты сульфатные кальций-магниево-натриевые воды, содержащие значительную примесь натрия и хлора; их pH 7,2—7,5. Таким образом, в этих породах налицо равновесие между минералами, развивающимися в цементе аркозовых песчаников, и подземными водами.

Имеется еще один источник, из которого могут быть почерпнуты сведения о температурах кристаллизации минералов и составе минералообразующего раствора в природных месторождениях, — газовой-жидкие включения в кристаллах. Особенности строения рассматриваемой группы минералов, открытый характер их структуры, которая вследствие этого не может обеспечить герметичность включений, осложняют или делают невозможным исследование включений с целью интерпретации по ним условий образования цеолитов. Отмечалось, например, что включения в натролите непригодны для его термометрии (Лоскутов, 1962). Однако анальцит, как подчеркивала Н. И. Андрусенко (1966), благодаря высокой температуре дегидратации и необратимости в нем этого процесса, пригоден для термометрических и химических исследований включений. Она изучала образцы из месторождений Сибирской платформы двух генетических типов: в шаровых лавах базальтов и в интрузивных траппах долеритов.

На месторождениях первого типа, в качестве примера которых можно взять месторождение по р. Гончак, анальцит, согласно минералогическим наблюдениям, образовался после хлорита и цеолитов, преимущественно морденита и гейландита, до апофиллита, кварца, халцедона и исландского шпата. На месторождениях второго типа (р. Джекинда) анальцит образовался после хлорита, палагонита, сульфидов, но до цеолитов — натролита, томсонита, десмина и других и исландского шпата.

В анальцитах из этих месторождений обнаружены газовой-жидкие включения, которые при нагревании гомогенизируются с образованием жидкой фазы. Температуры гомогенизации, которые могут характеризовать нижний предел температур выделения анальцита, в обоих случаях, несмотря на отличающиеся после-

довательности образования минералов, одни и те же и располагаются в интервалах 120—230° (месторождения р. Джекинда) и 120—220° (р. Гончак). Истинные температуры образования не должны превышать эти значения более чем на несколько десятков градусов, так как давления, судя по геологической обстановке, невелики (Наумов и др., 1966). (Заметим, что вытекающие из этих данных довольно высокие температуры образования анальцима свидетельствуют, что в момент его кристаллизации раствор не должен был быть насыщен кремнеземом, так как в противном случае вместо анальцима кристаллизовался бы альбит.) Температуры гомогенизации исландского шпата с тех же самых месторождений 90—150° (р. Джекинда) и 50—140° (р. Гончак) (Андрусенко, Киевленко, 1966). Эти значения указывают на нижние предельные температуры завершающей стадии процесса гидротермального минералообразования.

Ввиду того, что при анализе состава включений в анальциме методом водной вытяжки не исключается возможность частичного растворения минерала-хозяина, данные по содержащимся в этих включениях компонентам могут быть приняты лишь как качественная характеристика состава минералообразующего раствора. Он — бикарбонат-хлорид-сульфатный, содержит в качестве катионов в основном натрий при подчиненном количестве калия и отчасти магния. Кальций в растворах не обнаружен. Присутствует недиссоциированная углекислота.

Набор компонентов в растворах включений в исландском шпате (Андрусенко, Киевленко, 1966) и апофиллите (Андрусенко, Васильева, 1968), ассоциирующих на тех же месторождениях с цеолитами, сходен с обнаруженным в анальцимах. Дополнительно в них найден кальций.

В литературе имеются также данные по жидким включениям в миндалинах базальтов Имадзу (Япония), в которых образовались монтмориллонит, карбонаты и цеолиты (натролит) (Kokubu et al., 1957). Главные компоненты жидких включений — хлориды и сульфаты натрия, калия и кальция.

Можно заключить, что данные по жидким включениям, хотя и весьма скудные для цеолитов, подтверждают наблюдения, сделанные в областях современного цеолитообразования.

§ 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В ПРИЛОЖЕНИИ К ИХ МЕСТОРОЖДЕНИЯМ

Этот параграф целесообразно начать с раздела о возможности возникновения метастабильных состояний в природе, так как они должны вносить определенные ограничения и коррективы при интерпретации (по данным, получаемым из эксперимента,

из наблюдений современного цеолитообразования и из расчетов, о которых шла речь выше) параметров кристаллизации рассматриваемой группы минералов в их месторождениях.

МЕТАСТАБИЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ В ПРИРОДЕ

Из-за экспериментальных трудностей при выявлении фазовых взаимоотношений цеолитов и сложности состава природных минералов этой группы данные об условиях их истинной стабильности, в особенности относительно друг друга в наиболее низкой области характерного для них интервала температур, ограничены. Экспериментальные данные (§ 1) по большей части позволяют судить лишь о предельных температурах, за которые границы полей истинной стабильности не могут выходить. Поэтому заключения о стабильном или метастабильном образовании цеолитов в природных условиях часто связаны с более или менее обоснованными предположениями и сопоставлениями с геологическими наблюдениями. Рассмотрим в связи с этим несколько примеров.

Из экспериментальных данных известно, что анальцим образует твердые растворы, различающиеся по соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Наряду с этим известно также, что эти твердые растворы, во всяком случае их обогащенные SiO_2 разности, метастабильны и что устойчив их состав, по соотношению компонентов приближающийся к идеальной формуле $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Это заключение делается по результатам экспериментов, проведенных при температуре выше 200°. Поэтому вывод о том, что обогащенные кремнеземом анальцимы, возникающие в природных условиях, вероятно при более низких температурах, также метастабильны, основан на допущении, что метастабильность подобных разностей относится и к этой части температурного интервала.

Такое предположение подкрепляется тем, что устойчивость фиксированного состава, по-видимому, связана с упорядочением Si и Al в решетке цеолита, которое понимается как распределение этих атомов по единственной для всех разностей системе точек. Подобное явление должно быть характерно для низкотемпературных каркасных алюмосиликатов, и если оно наступает при какой-то температуре, оно не может сменяться разупорядочением при более низких значениях указанного параметра.

Отсюда вытекает, что в природных условиях, так же как и в эксперименте, могут действовать, несмотря на совершенно отличные масштабы времени, одни и те же факторы, благоприятствующие возникновению и сохранению метастабильных состояний. Ими являются медленные скорости зарождения стабильных фаз, в особенности при низких температурах и относительно невысоких рН, участие в минералообразовании пересыщенных

кремнеземом растворов. Такие условия наиболее вероятны при минералообразовании за счет стекла, коллоидов, диатомового материала в основной массе осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Возможные пути образования при диагенезе пересыщенных кремнеземом растворов рассматривал Сайвер (Siever, 1957, 1962). В этих пересыщенных растворах концентрация SiO_2 , превышая растворимость кварца, может даже достигать и превышать значения растворимости аморфного кремнезема.

Оказывается, что именно для «диагенетических» и «метаморфических» анальцимов отмечаются обогащенные кремнеземом разности. Они обнаруживают максимальные вариации соотношений $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, которые могут возрасти до 5,8. При этом в анальцимах из богатых кремнеземом туфов отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьирует от 4,2 до 5,8, будучи в большинстве случаев равно 4,8—5,5, а в анальцимах из отложений соленых щелочных озер, не связанных с туфогенным материалом, 4,2—4,8 (Нау, 1966). Таким образом, здесь проявляется эффект повышения активности кремнезема в связи с присутствием аморфного вулканогенного материала и связанное с ним образование обогащенных SiO_2 разностей. Реакции при более высоких pH с участием глинистого материала приводят к возникновению относительно менее обогащенных SiO_2 анальцимов, так как в этом случае должны происходить падение активности кремнезема и ускорение реакций, сопровождаемые полным или частичным нарушением метастабильных состояний. Если исходить из предположения об упорядоченности Si и Al в стабильных анальцимах, то частичное нарушение метастабильности будет означать частичное упорядочение.

Для «гидротермальных» анальцимов, образующихся в миндалинах и жеодах, наблюдается постоянство отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, которое в них близко 4. Обстановка кристаллизации из несильно пересыщенных растворов при несколько повышенных температурах, характеризующая, по-видимому, условия образования в данном случае, должна быть более благоприятной для зарождения и роста стабильных форм.

Наконец, у высокотемпературных разностей, как полученных экспериментально (Saha, 1959; Greenwood, 1961; Peters et al., 1966), так и образующихся в гипабиссальных щелочных основных породах (Wilkinson, 1963), отмечается пониженное содержание SiO_2 : в них $3,25 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 3,5$. Согласно экспериментальным результатам Петерса с соавторами, анальцим идеального состава ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) устойчив при 1000 атм примерно до 530° , а при 5000—10 000 — до 550° ¹. Приходится допустить,

что при максимальных температурах стабильными могут становиться уже разупорядоченные разности подобно тому, как это происходит в полевых шпатах.

Таким образом, расширение состава твердых растворов в результате образования обогащенных SiO_2 анальцимов, вероятно, связано с метастабильностью подобных разностей. Данное соображение подтверждает предположения (Coombs, Whetten, 1967), основанные на геологических наблюдениях, что состав твердых растворов этого минерала в природе — функция не только температуры и не может, следовательно, быть использован в качестве геологического термометра. В связи с этим кажутся сомнительными суждения о связи геотермического градиента с изменением состава анальцимов (Nakajima, Koizumi, 1964b).

Термодинамическая стабильность составов рассматриваемого цеолита, в которых соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$, служит причиной резкого преобладания у природных «гидротермальных» анальцимов подобных разностей, а благодаря этому — и преобладанию их вообще у анальцимов (рис. 14, е). Такое преобладание могло быть следствием преимущественного отбора минералогически легко обнаруживаемых анальцимов из миндалин, жезд, трещин, но широкая дисперсия составов вызвана, по-видимому, объективными причинами, в частности развитием реакций образования анальцима, в которых участвуют пересыщенные SiO_2 растворы.

Интересно отметить, что обогащенные кремнеземом разности характерны и для других цеолитов, образующихся при диагенезе и метаморфизме осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканогенных пород, т. е. в условиях, где возникают анальцимы с повышенным содержанием SiO_2 . Достаточно упомянуть клиноптилолит — богатый SiO_2 гейландит, обогащенные кремнеземом филлипситы (Нау, 1964) и шабазиты (Gude, Sheppard, 1966). Очевидно, что и причины, приводящие к аналогичным явлениям, могут быть одними и теми же.

Однако метастабильные равновесия, которые приводят к возникновению богатых SiO_2 цеолитов, возможно, осуществляются и в несколько отличных условиях. Например, морденит в натриевой форме, согласно проведенным в предыдущей главе оценкам, стабилен в присутствии кварца лишь при температурах, близких температурам земной поверхности. Область истинной устойчивости кальциевой формы лежит, во всяком случае, ниже 210° (Coombs et al., 1959). Поскольку, по термодинамическим соображениям, чистые формы должны быть устойчивы при более низких температурах, чем образуемые ими твердые растворы, граница стабильности Ca,Na-морденита лежит ниже линии, соединяющей указанные температуры. Между тем в Вайракей Ca,Na-морденит образуется в пустотах пемзы при температурах, достигающих 230° , и не исключено, следовательно, что в метастабильных условиях.

Метастабильные реакции кристаллизации морденита могут

¹ Возможно, что истинная граница температурной устойчивости идеального состава анальцима проходит примерно на 100° ниже (Э. Э. Сендеров, Н. И. Хитаров, А. Г. Хундадзе — неопубликованные экспериментальные данные).

осуществляться в случае образования пересыщенных кремнеземом гидротермальных растворов. О том, что таковые возникают, свидетельствуют данные о содержании этого компонента в проанализированных при выходе на поверхность водах термальных источников (White et al., 1956). В этих водах количество SiO_2 очень близко величине растворимости аморфного кремнезема. На возникновение подобных растворов при взаимодействии гидротерм с породами, содержащими пирокластический материал, указывают также эксперименты Эллиса и Махона (Ellis, Mahon, 1964).

В парагенезисе с цеолитами нередко присутствует халцедон — форма кремнезема, образованная мелкодисперсными волокнистыми микрокристалликами кварца и содержащая, возможно, примесь аморфного SiO_2 — опала (Минералы, 1965). Избыточная поверхностная энергия микрокристалликов и аморфного вещества дает основание предполагать, что халцедон менее стабилен, чем кварц. Есть указания, что растворимость его может быть выше растворимости кварца (Siever, 1957). Известны также ассоциации цеолитов с такими неустойчивыми разновидностями кремнезема, как кристобаллит и опал. Совместное присутствие неустойчивых форм SiO_2 и цеолитов наводит на мысль, что и для последних не исключено в подобных ассоциациях возникновение в виде метастабильных фаз.

Имеется еще один факт, который может быть поставлен в связь с метастабильным образованием цеолитов, — отмеченная Хайем (Нау, 1966) зависимость распространенности разных цеолитов от возраста пород. Оказывается, что в туфогенных отложениях четвертичного и третичного возраста содержится относительно больше цеолитов — филлипсита, клиноптилолита, эрионита и шабазита, чем в аналогичных отложениях мезозоя, в которых преобладает анальцит. Кроме того, оказывается, что анальцит не характерен в ассоциации со свежим стеклом в кремнистых туфах, цеолитизация которых в различных условиях приводит к образованию перечисленных цеолитов. По мнению Хая, этот факт указывает, что анальцит скорее всего образуется в результате реакции растворов с возникшими ранее в качестве промежуточных фаз филлипситом, клиноптилолитом, эрионитом. (Под перекристаллизацией последних подразумеваются реакции десиликации, дегидратации и переход в раствор калия.) Если здесь действительно играет роль фактор времени, то налицо еще одно свидетельство метастабильного возникновения цеолитов. Интересно, что в чисто натриевой системе результаты эксперимента также указывают на большую термодинамическую устойчивость в условиях гидротермального синтеза анальцита по сравнению с цеолитами тех же кристаллохимических групп — группы филлипсита и шабазита.

В еще более древних палеозойских породах анальцит, однако, уступает место по распространенности аутигенным альбиту

и К-полевому шпату. Количество последних в самых разнообразных породах непрерывно возрастает от кайнозоя к докембрию. Одно из возможных объяснений — метастабильность анальцита и других цеолитов по отношению к полевым шпатам при температурах, приближающихся к температуре поверхности Земли. Но Хай допускал и другие толкования этих соотношений, в частности анальцита и альбита. При захоронении осадка и последующем изменении состава межпорового раствора анальцит может легче разрушаться, чем полевои шпат. Не исключено также, что играют роль условия, благоприятные для метастабильного образования полевых шпатов. (Для анальцита и альбита этим объяснениям, по-видимому, следует отдать предпочтение, так как эксперимент указывает на возможность стабильного сосуществования анальцита с кварцем.)

Таким образом, следует считать, что при природном цеолитообразовании метастабильные состояния весьма вероятны, в особенности, если оно происходит при относительно невысоких температурах и связано с изменением вулканического стекла. Возможно, что некоторые цеолиты вообще не имеют полей истинной стабильности и образуются лишь в специфических условиях, благоприятных для метастабильного роста. Признание роли метастабильных равновесий означает, что такие, например, факторы, как пересыщенность растворов кремнеземом, могут приводить к существенным сдвигам реакций цеолитообразования. Эти эффекты рассмотрены в § 3 главы IV.

СОПОСТАВЛЕНИЕ $P-T$ ПОЛЕЙ ЦЕОЛИТОВ С ПРИРОДНЫМИ ПАРАГЕНЕЗИСАМИ ЭТИХ МИНЕРАЛОВ

По положению полей цеолитов на $P-T$ диаграммах можно установить определенные параметры процессов их образования.

Особняком среди других цеолитов стоит анальцит, который в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$ образуется даже непосредственно из расплава. Эксперимент Петерса, Лафа и Таттла (Peters et al., 1966), при помощи которого была показана такая возможность, ответил на уже давно интересовавший петрологов вопрос относительно генезиса анальцита, играющего роль породообразующего минерала в составе различных щелочных интрузивных пород, в первую очередь типа тешенитов, а также других. Петрографическое изучение подобных пород предоставляло серьезные аргументы в пользу образования первичного анальцита, выделяющегося в промежутках между зернами свежего плагиоклаза, а также амфибола и пироксена, непосредственно из расплава на конечных стадиях кристаллизации тешенитовой магмы, однако такой генезис не мог считаться окончательно доказанным

при отсутствии экспериментальных данных. Хотя экспериментально было установлено, что стабильное поле анальцима может простираться выше 500°, оставались сомнения в магматической природе этого минерала (Соболев, 1961; Маракушев, 1968, стр. 90). Подобные сомнения отразились в какой-то мере и в несколько неопределенном термине «эпимагматический» анальцим, т. е. такой, который образуется на границе магматического и пневматолитового процессов. Этот термин, предложенный Бекке, А. П. Герасимов заменил термином «гистеромагматический», или «позднемагматический».

В настоящее время данные Петерса с соавторами позволяют утверждать, что при давлении 5000—10 000 атм и температуре 670—630° (рис. 45 и 46) анальцим может непосредственно кристаллизоваться из расплава. Добавление калия в систему снижает давление и температуру, необходимые для равновесного сосуществования анальцима и расплава. В присутствии калия, в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ кривая плавления, аналогичная кривой (Ан) на рис. 45, и кривая (Р) проходят при существенно более низких давлениях. Они пересекаются в точке 650°, 2300 атм, определяя условия начала плавления анальцима.

Экспериментальные данные показывают также, что анальцимы, кристаллизующиеся при высокой температуре, имеют состав, обедненный кремнеземом. Сказанное относится и к анальцимам, образующимся из расплава, состав которых близок формуле $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3,4}\text{O}_{10,8} \cdot z\text{H}_2\text{O}$. Это хорошо согласуется с данными о составах природных высокотемпературных анальцимов. Кроме того, показано, что при кристаллизации при высоких температурах анальцим может захватить до 2% по весу K_2O . Это также совпадает с данными о составе анальцима в изверженных породах.

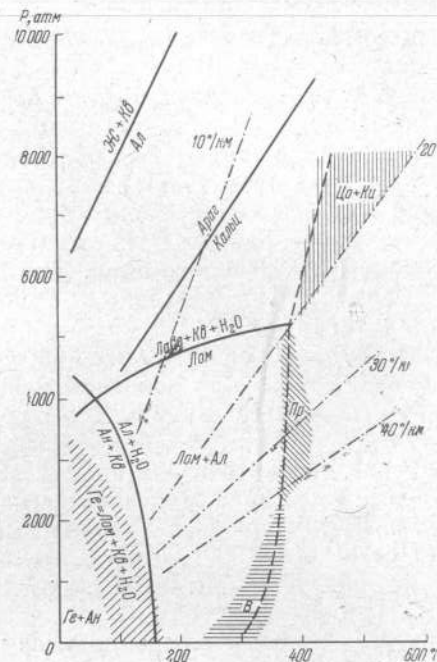
За исключением случая с анальцимом в недосыщенной SiO_2 среде остальные цеолиты образуются при температурах, не превышающих 300—400° и, таким образом, попадают в сферу действия относительно низкотемпературных гидротермальных, метаморфических, диагенетических и поверхностных процессов.

Это относится и к натролиту, для которого иногда предполагалось также «эпимагматическое», или «гистеромагматическое», происхождение (Ферсман, 1952, стр. 699; Исмаиля-заде, Мустафаев, 1964). Однако его образование происходит ниже 250°, т. е. в условиях, где существование расплава невероятно.

Указанная величина достоверно характеризует верхнюю температурную границу поля кристаллизации натролита лишь в щелочной среде. По-видимому, относительно повышенные температуры характеризуют образование натролита в жилах и пегматитах щелочной линии. Здесь по времени выделения он предшествует иногда даже позднему альбиту. Судя по тому, что поле натролита не может граничить с полем альбита, так как отделяется от него

Рис. 52. Схематическая $P - T$ диаграмма характерных парагенезисов Са- и Na-цеолитов в породах, содержащих кварц и жидкую воду

Ал — альбит, Ан — анальцим, Араг — арагонит, В — вайрацит, Ге — гейландит, Ж — жадеит, Кальц — кальцит, Ке — кварц, Ки — кyanит, Лас — лавсонит, Лом — ломонтит, Пр — пренит, Цо — цоизит. Линии равновесий $\text{Ж} + \text{Ке} = \text{Ал}$ и $\text{Араг} = \text{Кальц}$ приведены соответственно по Бёрчу и Ле-Комту (1963) и Кроффорду и Файфу (Crawford, Fyfe, 1965). Остальные пояснения в тексте



полем анальцима, последовательность натролит — альбит не может отражать равновесные переходы и вызвана сменой действовавших растворов.

Парагенезис натролита с минералами, указывающими на менее щелочные условия образования, — гидраргиллитом, давсонитом — свидетельствует о более низкой температуре его образования. Заключение об уменьшении щелочности делается на основании уравнений реакций (4) и (5) (глава V, § 1). Повышение pH должно смещать равновесия этих реакций влево, приводя к исчезновению натролита.

Поля цеолитов, кристаллизующихся в присутствии кварца (рис. 47 и 48), характеризуют условия образования широко распространенных ассоциаций этих минералов, возникающих при захоронении мощных вулканогенно-осадочных толщ пород среднего и кислого составов. Для того чтобы представить условия температуры и давления, вызывающие эти преобразования, удобно совместить рис. 47 и 48, что сделано на рис. 52, наметив на нем также поля других минералов, которые могут перекрывать поле и границы поля ломонтита, как уже было отмечено в § 1.

О том, что граница ломонтит — анортит перекрывается полями других минералов, свидетельствуют в первую очередь геологические факты, которые указывают, что ломонтит с повышением

температуры в природных парагенезисах замещается не непосредственно анортитом, а гидратированными кальциевыми алюмосиликатами.

При более низких давлениях дегидратация ломонтита, вероятно, происходит с образованием вайракита, который, судя по наблюдениям в термальных областях, может быть стабилен выше 200°. Реакция образования вайракита из ломонтита (7) сопровождается существенным возрастанием объема во всем реальном для нее интервале равновесных температур при давлениях, близких давлениям насыщенного пара. При 200° $\Delta V \approx + 28 \text{ см}^3$. Поэтому поле ломонтита расширяется с повышением давления за счет вайракита.

Реакция же дегидратации вайракита (6) имеет отрицательный объемный эффект при давлении насыщенных паров воды до 250°. Вблизи вероятной температуры равновесия (300°) объемный эффект становится положительным, равным около $+5 \text{ см}^3$, но при сравнительно незначительном возрастании давления, примерно до 700 атм, знак его меняется на обратный. Все это позволяет сделать предположение, впервые высказанное Эллисом и Файфом (Coombs et al., 1959), о том, что поле вайракита, заключенное между полями ломонтита и анортита, выклинивается с повышением давления (рис. 52).

Геологические наблюдения указывают, что в природных условиях повышение температуры вызывает замещение ломонтит-содержащих ассоциаций ассоциациями, в которых кальциевые алюмосиликаты представлены пренитом $[\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})]$ и пумпеллитом $[\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{23}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. В этих реакциях участвуют минеральные фазы, присутствующие в породах вместе с цеолитами: кальцит, хлорит, с которым, в частности, связано нахождение в породах магния и железа. Схематически реакции разложения ломонтита могут быть представлены следующим образом:

ломонтит + кальцит \rightarrow пренит + кварц + вода + CO_2 ,

ломонтит + пренит + хлорит \rightarrow пумпеллит + кварц + H_2O .

По экспериментальным данным Эллиса и Файфа, давления, где синтезируется пренит, лежат выше 2000—3000 атм, а температуры синтеза из обогащенного кремнеземом материала — между 350 и 400°. Эти экспериментальные результаты лишь крайне приблизительно определяют границу области пренита, тем более что реакция образования этого минерала, как видно из записанного выше схематического уравнения, будет смещаться в зависимости от давления CO_2 в системе.

При еще более высоких температурах в природе и при синтезе возникают минералы, относящиеся к группе эпидота — цоизита $[\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$.

Линия реакции (16), по всей видимости, также представляет метастабильное равновесие, так как перекрывается полем, где

устойчивы цоизит $[\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ + кианит $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5]$ + кварц + H_2O (Newton, Kennedy, 1963; Crawford, Fyfe, 1965).

Геологические наблюдения свидетельствуют также, что при низких температурах, как уже отмечалось, гейландит, более гидратированный, чем ломонтит, становится более устойчивым. Согласно Кумбсу, температура равновесия (8) близка температуре равновесия (1), а из наблюдений метаморфизованных толщ Новой Зеландии следует, что гейландит существует даже на более глубоких уровнях и, следовательно, при более высоких температурах, чем анальцит, замещаемый альбитом. С другой стороны, Хай (Hay, 1966) подчеркивал, что ломонтит образуется в осадках, температура которых вряд ли превышает 50—100°. Эти различия могут быть обусловлены эффектами концентрации раствора и дифференциального давления на кристалл и раствор.

Но главная причина, вероятно, — активность кремнезема. В наименее погруженных осадках (~100 м), содержащих ломонтит, где образование его должно было происходить при минимальной температуре, этот цеолит не ассоциирует с аутигенным кварцем, в то время как вместе с ним присутствует томсонит (Копорулин, 1962). Поэтому здесь отсутствие гейландита может быть следствием дефицита кремнезема. В то же время при цеолитизации вулканогенно-осадочных толщ не исключено, что среда была пересыщена SiO_2 , во всяком случае в момент образования обогащенных этим компонентом разновидностей гейландита — клиноптилолитов, которые в таких породах отмечаются (при цеолитизации, например, граувакк в Новой Зеландии). Пока в породах оставалось непрореагировавшее стекло, обеспечивающее пересыщенность кремнеземом при растворении, клиноптилолит мог образовываться и сохраняться при температурах выше температуры равновесия бедных SiO_2 разновидностей этого цеолита с ломонтитом и кварцем. Эти соображения указывают, что граница поля гейландита — клиноптилолита с полем ломонтита может быть размазана в зависимости от активности SiO_2 в растворах. Низкой активностью кремнезема могут быть предположительно объяснены и другие, правда редкие, примеры образования ломонтита в приповерхностных слоях осадков (Ренгартен, 1950).

Может играть роль и соотношение активностей в растворе кальция и щелочных элементов. Повышение концентрации последних должно способствовать образованию клиноптилолита и расширению пределов его кристаллизации.

По наблюдениям в термальных областях также нельзя точно зафиксировать положение рассматриваемого перехода. По условиям образования ломонтита на Паужетке граница устанавливается ниже 100°, а по условиям образования гейландита в Вайракей — выше 150° (табл. 17). В обоих случаях растворы не могут быть недосыщены кремнеземом и отличаются, должно быть, лишь степенью пересыщения этим компонентом в момент кристаллизации

цеолитов. В областях гидротермального изменения в Исландии ломонтит образуется начиная с уровней, где температура 115° (Рейкьявик) и 200° (Хверагерди).

Из-за отмеченных обстоятельств линия, отделяющая поле гейландита от поля ломонтита, может быть при отсутствии экспериментальных данных показана лишь приближенно (рис. 52).

Судя по знаку объемных эффектов, кривая, ограничивающая поле гейландита, должна иметь тот же вид, что и кривая, ограничивающая поле анальцима в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$. Отнесенное к одному молю воды изменение объема в реакции (8) больше, чем в реакции (1). Для реакции (8) при 25° $0,5\Delta V \approx -2,9 \text{ см}^3$; для реакции (1) $\Delta V \approx -2 \text{ см}^3$. Это позволяет предполагать, что линия реакции (8) идет более полого по отношению к оси температур, чем линия реакции (1).

Заметим, что равновесие анальцим — альбит также может быть смещено в результате пересыщенности SiO_2 , но при увеличении химического потенциала кремнезема поле цеолита должно сужаться. Поскольку в осадочных и метаморфических анальцимах содержание SiO_2 повышено, указанное равновесие оказывается в таких случаях менее чувствительным к изменению активности этого компонента, так как в реакции тогда участвует меньшее число молей кремнезема.

Помимо полей цеолитов, на рис. 52 показаны также экстраполированные к низким температурам границы полей фаз высокого давления — жадеита и арагонита.

Условия, охватывающие область образования цеолитов на рис. 52 ($P < 5000 \text{ атм}$, $T < 400^\circ$), можно отождествить с условиями, которые Кумбс рассматривал как характеризующие цеолитовую фацию (Coombs et al., 1959; Coombs, 1960, 1961).

Основанием для выделения этой фации послужили исследования триасовых вулканических граувакк на Южном острове Новой Зеландии, характерные особенности цеолитизации которых сообщались в главе II. Кумбс использовал понятие фация в широком смысле минеральной фации Эскола, которая охватывает все породы, образовавшиеся или перекристаллизованные при сходных физико-химических условиях, приведших к возникновению цеолитсодержащих ассоциаций. Такая трактовка включает в понятие цеолитовой фации породы, образовавшиеся в результате диагенеза, гидротермальной деятельности и обычного метаморфизма. Следует отметить, что сам Эскола (см. Файф и др., 1962) сомневался в возможности выделения цеолитовой фации из-за вероятного отсутствия равновесия при цеолитообразовании. Тем не менее анализ природных ассоциаций с помощью правила фаз, образование в разных географических пунктах сходных регионально распространенных цеолитных ассоциаций заставили Кумбса считать, что равновесие все же достигается, хотя реакции цеолитообразования в ряде случаев происходят лишь в отдельных

участках породы и ограничиваются образованием цемента, заполнением полостей и т. д.

Некоторые исследователи (Тернер — см. Файф и др., 1962; Winkler, 1964, 1967) вкладывают в понятие цеолитовой метаморфической фации более узкий смысл. Согласно этой точке зрения, к ней относятся лишь ассоциации цеолитов, образующиеся путем перекристаллизации ранее существовавших пород; в частности, реакции возникновения гейландита и анальцима в присутствии кварца нельзя считать метаморфическими, так как они могут протекать в формирующемся осадке при его диагенезе. Поэтому если даже они происходят при повышенной температуре, их нельзя рассматривать как приспособление породы к изменившимся P и T . Начало метаморфизма отмечает разложение анальцима и гейландита и образование альбита и ломонтита.

При помощи диаграммы на рис. 52 может быть прослежена эволюция вулканогенно-осадочной породы, насыщенной кремнеземом и водой, происходящая с ней при прогрессивном метаморфизме. При погружении и захоронении такой породы в условиях нормального геотермического градиента, около $30^\circ/\text{км}$, прогрессивное нарастание температуры должно привести к появлению ассоциаций минералов, в которых характерными новообразованиями являются анальцим и гейландит. Выше $100-150^\circ$ произойдут реакции превращения анальцима и кварца в альбит, а гейландита — в ломонтит. Альбитизация и развитие ломонтита — типичные процессы метаморфизма в условиях второго этапа цеолитовой фации. Выше примерно 350° из ассоциации альбит + ломонтит исчезнет последний, что знаменует переход к пренит-гумпеллитовой фации, также выделенной Кумбсом (Coombs, 1960), которая затем переходит в фацию зеленых сланцев с эпидотом.

Эти переходы отвечают изменениям, наблюдавшимся Кумбсом в разрезе граувакк Тарингатура. Развитие анальцима происходит до глубин $4,5-5 \text{ км}$. Если исходить из температуры равновесия реакции анальцим + кварц = альбит + вода, то это отвечает геотермическому градиенту $30-33^\circ/\text{км}$. Следовательно, температура на глубине около 9 км , у основания ломонтитизированных слоев, может достигать 300° , что близко условиям границы области ломонтита (рис. 52). Замещение гейландита ломонтитом начинается вскоре после исчезновения анальцима на глубинах более 5 км .

Сходные изменения изучали А. Г. Коссовская и В. Д. Шутов (1961) и А. С. Запорожцева с соавторами (1963) в меловых отложениях севера Якутии, где цеолиты развиваются преимущественно в цементе угленосных песчаников. Их наблюдения изложены в главе II. В верхних горизонтах толщи, на глубинах порядка $0,5-2,5 \text{ км}$, образуются цеолиты гейландит и десмин. На глубинах $2,5-4 \text{ км}$ развит ломонтитовый цемент. Если принять среднее значение геотермического градиента $30^\circ/\text{км}$, то, следовательно, переход от гейландит- к ломонтитсодержащим ассоциациям

происходил около 75°. Присутствие в парагенезисе с цеолитами кварца, вероятно, фиксировало активность SiO₂ на более низком уровне, чем в граувакках Тарингатура, что и привело к сужению температурного интервала гейландита.

Переход от гейландитовых к ломонтитовым парагенезисам не всегда прослеживается в осадочных породах. Например, в глинистых отложениях, переслаивающихся с угленосными на Тарбагатайском месторождении угля (Бурьянова, Богданов, 1967), гейландит и ломонтит, как правило, ассоциируют друг с другом, находясь в парагенезисе с монтмориллонитом и другими минералами. Возможно, это явление объясняется вмешательством метастабильного образования и небольшой мощностью пород, в которых создаются условия лишь переходной зоны от гейландита к ломонтиту.

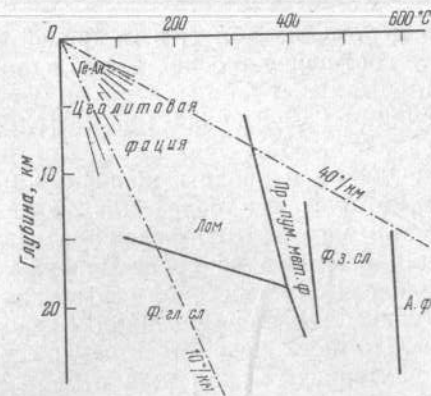
В областях, где существует высокий геотермический градиент, больше 40°/км, который может установиться в районах деятельности термальных источников, цеолитизация приведет к образованию вайракита. В более низкотемпературной зоне в Вайракей этот цеолит сменяется морденитом. На Камчатке термальные воды имеют более низкую температуру, и в условиях, сопоставимых с теми, в которых в Вайракей образуется морденит, здесь преобладает ломонтит. Причиной образования в Новой Зеландии морденита, а на Камчатке — ломонтита является, вероятно, пересыщенность поровых растворов в первом случае кремнеземом и относительное обеднение их кальцием, благодаря чему равновесие: ломонтит + кремнезем + Na⁺ + K⁺ + H₂O = морденит + Ca⁺ сдвинуто в сторону образования морденита. Обеднение кальцием в свою очередь может быть следствием того, что воды Вайракей — более горячие, способны благодаря этому отлагать вайрацит и терять кальций на большей глубине. Судя по приводимым С. И. Набоко (1963) и Эллисом и Махоном (Ellis, Mahon, 1964) анализам, отношение Ca/(Na + K) в водах источников на Камчатке в несколько раз выше, чем в Новой Зеландии. На Паужетке и в Вайракей это отношение равно соответственно 0,3—0,7 и 0,01. В поровых растворах, отжатых из керн на уровне цеолитизации на Паужетке, отношение возрастает еще в 10 раз. В источниках Исландии отношение Ca/(Na + K) такое же примерно, как в Вайракей, и там преимущественное развитие ломонтита связано скорее с более низкой активностью кремнезема в растворах, контактирующих с более основными породами и имеющих более высокий рН.

В областях с невысоким градиентом, порядка 10°/км, погружение осадка может привести к смене условий цеолитовой фации условиями глаукофановой, где устойчивы лавсонит, арагонит, жадеит.

Схематически соотношение цеолитов с другими метаморфическими фациями показано на рис. 53.

Рис. 53. Схема соотношений минеральной цеолитовой фации и метаморфических фаций. Пренит-пумпеллитовая метаграувакковая фация выделена Кумбсом (Coombs, 1960). Границы фации зеленых сланцев и амфиболитовой показаны по Винклеру (Winkler, 1964).

Ге-Ан — гейландит-анальцит, Лом — ломонтит, Пр-пум мет. ф — пренит-пумпеллитовая метаграувакковая фация, Ф. гл. сл. — фация глаукофановых сланцев, Ф. з. сл. — фация зеленых сланцев, А. ф. — амфиболитовая фация



Важная геохимическая проблема — выяснение соотношений цеолитов и полевых шпатов и устойчивости последних при низких температурах. Наименьшей устойчивостью обладает основной плагиоклаз, по которому при процессах гидротермального метаморфизма может развиваться томсонит. Одновременно за счет натровой составной может возникать анальцит. Верхняя граница температур, при которой происходят эти изменения, согласно данным по предельным условиям синтеза томсонита, проходит около 300°. Изменения при более высоких температурах будут характеризоваться другим составом новообразований, развивающихся за счет кальциевой составной плагиоклаза. К этим новообразованиям относятся цоизит, эпидот и другие составляющие сосюритового агрегата, возникающего при постмагматическом изменении плагиоклаза.

Натриевый конечный член плагиоклазового ряда стабилен при заметно более низких температурах, чем кальциевый, и при распаде плагиоклазов, который вызван неустойчивостью их твердых растворов при невысоких температурах, альбит сохраняется, в то время как анортитовая составляющая легко замещается другими фазами, в том числе альбитом в случае привноса натрия и выноса из минерала кальция. Альбитизация — типичный вторичный процесс изменения плагиоклаза. Наряду с ним в районах действия термальных вод характерна адуляритизация плагиоклазов с одновременным развитием кальциевых цеолитов: ломонтита — на Паужетке, вайракита — в Вайракей. Этот процесс включает перераспределение компонентов между породой и раствором, в том числе замещение альбита калиевым полевым шпатом:



которое, судя по данным для термальных источников, проходит при существенном преобладании в растворе натрия над калием. На Паужетке атомное отношение Na/K = 25, в водах Нальчевско-

го месторождения 7, в Вайракей 13, в Иеллоустонском парке 34. Это соотношение сопоставимо с определяемым на основании экспериментальных данных Орвила (Orville, 1963) значением константы реакции (20) при 300°: $K = [Na^+]/[K^+] = 6,3$ (Гаррелс, Крайст, 1968, стр. 305).

Однако и область щелочных полевых шпатов имеет границу, за которой при более низкой температуре устойчивы цеолиты. Поэтому горизонты фельдшпатизации находятся на месторождениях цеолитов на более погруженных уровнях, и можно найти немало примеров смены ими зон цеолитизации с увеличением глубины. Экспериментальные данные по границе устойчивости анальцима в воде, насыщенной кремнеземом (150°, 1000 атм), характеризуют, как уже отмечалось, предельную нижнюю температуру устойчивости альбита в подобной среде. Для калиевой системы строгих данных нет, известно лишь, что граница поля калиевого шпата располагается ниже 300°, но насколько ниже, по экспериментальным данным судить нельзя.

Но аутигенные щелочные полевые шпаты могут замещать цеолиты и в близповерхностных условиях, в связи с чем сразу возникает вопрос: не представляют ли эти реакции следствие замещения метастабильных (в среде, насыщенной SiO₂) цеолитов более устойчивыми фазами и имеют ли вообще цеолиты поля стабильности в системах, состав которых допускает возможность кристаллизации полевых шпатов? В отношении равновесия анальцим — альбит результаты эксперимента как будто позволяют дать отрицательный ответ на этот вопрос. В отношении других цеолитов вопрос остается открытым. В пользу метастабильности цеолитов свидетельствует указанный Хаем и упоминавшийся нами выше факт уменьшения количества цеолитов в более древних осадках и возрастание количества полевых шпатов; однако есть и иные объяснения этого явления.

Вопрос об условиях появления аутигенных полевых шпатов рассматривал Хай (Hay, 1966). При объяснении их происхождения он подчеркивал наряду с ролью метастабильных реакций также влияние факторов, вызывающих понижение температуры дегидратации (обсуждавшихся в § 1 этой главы): в первую очередь повышения концентрации растворов, а также осмотического эффекта.

В отношении равновесия анальцим + кварц = альбит + вода график на рис. 51, а дает основание заключить, что температура реакции при участии в ней насыщенного раствора NaCl упадет приблизительно до 60° (со 160°). Учитывая, что значения температуры определяются с точностью до нескольких десятков градусов и то, что аутигенный альбит обычно образуется в осадках, захороненных на глубины порядка 3 км и более, где температура должна быть повышена, можно считать, что действие лишь одной очень высокой концентрации может быть причиной низкотемпературной кристаллизации альбита. Сказанное о влия-

нии концентрации раствора иллюстрирует пример замещения анальцима альбитом в породах формации Грин Ривер в Вайоминге. Реакция происходит в сильно соленом растворе при температуре, по подсчету Хая, 50—75°.

Однако высокой соленостью не всегда может быть объяснено появление альбита. В пресноводных и морских осадках следует искать другие факторы, вызывающие это явление. Одним из них могут быть осмотические условия. Если при $P_{кр} = 1000$ атм (глубина ~3 км) $P_{H_2O} \approx 1/3 P_{кр}$ (рис. 50, б), то анальцим станет нестабилен во всем диапазоне температур, превышающих поверхностную. Помимо замещения анальцима альбитом, широко распространена реакция замещения анальцима аутигенным калиевым полевым шпатом:



Очевидно, что уравнение этой реакции — суммарное уравнение реакции (20) и реакции образования альбита из анальцима и кварца (1). Поэтому можно оценить условия замещения анальцима калиевым полевым шпатом при 25° по данным для ΔG_{298}^0 реакции (1) (рис. 51, а) и ΔG_{298}^0 реакции (20). Последнюю величину можно подсчитать, используя термодимические данные для полевых шпатов (Waldbaum, 1968) и ионов натрия и калия (Gunn, 1967). Можно рассмотреть два варианта реакции (20): с участием упорядоченного микроклина и неупорядоченного санидина. Аутигенный натриевый полевой шпат, как отметил Хай и другие, представлен, как правило, упорядоченной разностью — низким альбитом. Поэтому мы исключим варианты с участием высокого альбита из подсчетов, но следует отметить, что они не внесли бы принципиальных перемен в положение границ полей анальцима и полевых шпатов на рис. 54.

В разбавленном растворе для реакции: альбит + K⁺ = микроклин + Na⁺ величина $\Delta G_{298}^0 = -3,93$ ккал, следовательно, для реакции (21) $\Delta G_{298}^0 = -3,66$ ккал. Для этой реакции с участием санидина $\Delta G_{298}^0 = -3,08$ ккал. Так как $-\Delta G = RT \ln K$, а константа K для реакции (21) при каждой данной температуре равна соотношению активностей ионов Na⁺ и K⁺, которые в неконцентрированных растворах вполне можно заменить концентрациями, по данным для ΔG определяем равновесное соотношение указанных ионов при замещении анальцима K-полевым шпатом. В двух рассмотренных случаях $\lg [Na^+]/[K^+]$ равен соответственно 2,6 и 2,2.

Границы полей альбита, калиевого шпата и анальцима при повышенных температурах (рис. 54) могут быть намечены из подсчетов ΔG реакции (20) и данных по температуре равновесия анальцим — альбит. Здесь предполагается, что до 300° взаимная

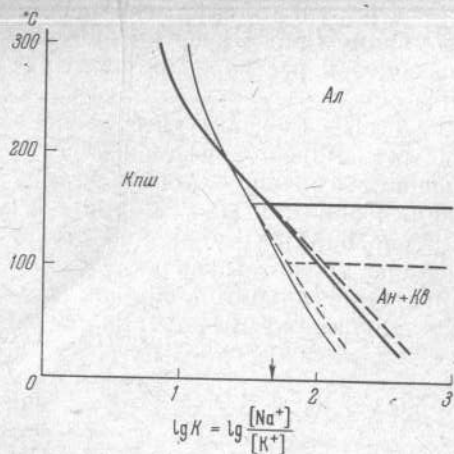


Рис. 54. Схема полей стабильности К-полевого шпата (Кпш), альбита (Ал) и анальцима (Ан) в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от соотношений концентраций Na^+ и K^+ в равновесном растворе

Жирные линии — К-полевого шпата представлен микроклином, тонкие — санидином. Штрихи показывают смещение границ поля анальцима в 4 м растворе хлоридов натрия и калия по сравнению с границами в разбавленном растворе. Стрелкой показано соотношение Na и К в морской воде

растворимость полевых шпатов пренебрежимо мала. Для подсчета ΔG используются данные по энтропии реакции (20) при участии микроклина и санидина (−7,8 и −3,4 э. е.) и при допущении, что $\Delta C_p = 5,5 \text{ кал/мол} \cdot \text{град} = \text{const.}$ Данные по теплоемкостям взяты из работ Келли с соавторами (Kelley et al., 1953) и И. Л. Ходаковского с соавторами (1968). Кстати, этот расчет дает величины $\lg K$, для реакции (20) при 300° равные 0,9 и 1,1, хорошо совпадающие с константой, значение которой $\lg K = 0,8$ указано Гаррелсом и Крайстом (1968, стр. 305) на основании экстраполяции данных Орвилла (Orville, 1963).

Смещение границ поля анальцима в 4 м растворе хлоридов натрия и калия (~20%) показано на рис. 54 штрихами. При этом также считается, что соотношения активностей натрия и калия равны соотношениям концентраций, и принимается, что эквивалентные растворы KCl и NaCl примерно одинаково влияют на активность воды (Робинсон, Стокс, 1963) и на ΔG реакции. Это позволяет использовать результаты графика на рис. 51, а. Если учесть, что активность воды мало изменяется с давлением, оставаясь примерно такой же, как в растворе, равновесном с паром, то соотношения, показанные на рис. 54, могут быть применены к широкому интервалу умеренных давлений.

На рис. 54 нанесены также соотношения Na^+/K^+ в морской воде. Оказывается, что К-полевого шпата в этой среде может вытеснить анальцим при любых низких температурах.

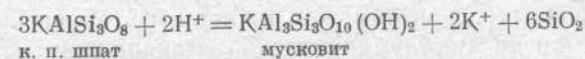
Замена анальцима другими цеолитами в уравнении (21) вряд ли изменит направление реакции, так как уже отмечалось, что в природной обстановке анальцим с течением времени вытесняет другие цеолиты. Поэтому если К-полевого шпата становится стабильнее анальцима, то тем более он должен быть стабильнее других цеолитов.

Низкотемпературный рост полевых шпатов может быть связан и с легко возникающими в осадках метастабильными равновесиями. К ним относятся равновесия с участием пересыщенных кремнеземом растворов. Повышение активности SiO_2 будет сдвигать равновесие анальцим — альбит в сторону полевого шпата, содержащего больше кремнезема. Замена в реакции (1) моля кварца молем кристобалита или тем более — другой, менее стабильной формы SiO_2 должно было бы привести к изменению направления реакции при 25° , так как величина ΔG_{298}^0 перехода кварц → кристобалит (Holm et al., 1967; Wagman et al., 1965), равная $+550 \text{ кал} > \Delta G_{298}^0 = +300 \text{ кал}$ для реакции (1).

Несмотря на то, что анальцим имеет поле стабильности при низких температурах, в осадках могут возникать метастабильные, вероятно неупорядоченные твердые растворы этого цеолита, о чем была речь выше. Эти фазы, обладая избыточной свободной энергией, могут перекристаллизовываться в полевой шпат, хотя наиболее стабильной фазой в системе будет упорядоченный анальцим стехиометрического состава.

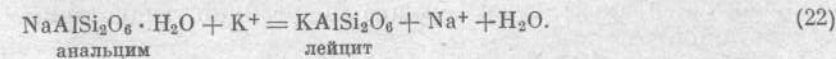
Метастабильному образованию полевых шпатов в осадках могут способствовать детритовые зародыши этих минералов.

Роль равновесий с участием аморфного кремнезема при аутигенном образовании полевых шпатов сказывается, вероятно, и потому, что, как отмечал, например, Орвилл (Orville, 1964), в насыщенном относительно кварца растворе морской воды равновесие



сместено в сторону мусковита (или каолина; Гаррелс, Крайст, 1968, стр. 300). Поэтому хотя калиевый полевой шпат и вытесняет, согласно приведенному выше расчету, анальцим в морской воде, его аутигенное образование в отложениях такого рода бассейнов может быть обеспечено лишь благодаря пересыщению кремнеземом. Есть все основания допускать существование таких растворов, пропитывающих осадки, содержащие пирокластический или биогенный материал на дне морских водоемов, несмотря на то, что морскую воду в общем нельзя считать пересыщенной кремнеземом (Бруевич, 1953; Безруков, 1955; Siever, 1957; 1962).

Если в среде, насыщенной и пересыщенной кремнеземом, в натриево-калиевых растворах анальцим может замещаться калиевым полевым шпатом, то в недосыщенной кремнеземом среде нельзя исключить замещение анальцима лейцитом по уравнению:



Для этой реакции из термодимических данных $\Delta G_{298}^0 =$

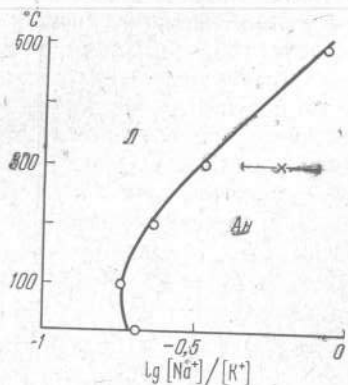


Рис. 55. Расчетная кривая равновесия анальцит — лейцит в зависимости от относительных концентраций Na^+ и K^+ в минералообразующем растворе. В виде отрезка показаны экспериментальные пределы отношения $[\text{Na}^+]/[\text{K}^+]$ при 300° (Ostergaard, 1967)

$= +0,9$ ккал; $\Delta S_{298}^0 = -5,4$ э. е.; $\Delta C_p = 13$ кал/град. Принимая $\Delta C_p = \text{const}$ и рассматривая лишь условия невысоких давлений, где можно пренебречь влиянием этого параметра на ΔG_T , определяем величину константы равновесия: $\lg [\text{Na}^+]/[\text{K}^+] = \lg K = -\Delta G_T/RT$. Имеются также экспериментальные данные для равновесия (22) (Ostergaard, 1967), которые вместе с расчетными помещены на рис. 55.

Хотя из рис. 55 видно, что с ростом температуры поле лейцита расширяется, все же растворы, которые необходимы для его образования, должны во всем интервале условий быть весьма обогащены калием относительно натрия. По-видимому, такие соотношения нереальны для природных гидротерм, чем может быть объяснено отсутствие лейцита среди поствулканических минералов.

Рассматривая условия температуры и давления, при которых возникают разные парагенезисы цеолитов, следует остановиться еще раз на принципе Корню. На основании изучения текстурных соотношений цеолитов в миццалинах и жеодах были выведены ряды отложения этих минералов, которые не противоречили принципу Корню, хотя и имели многочисленные исключения. В соответствии с этим правилом находится и зональное расположение цеолитовых минералов в зависимости от глубины погружения или от расстояния от магматического очага, вызывающего гидротермальное изменение окружающих пород. Примеры этих последовательностей даны в главе II.

В общем принцип Корню не противоречит требованиям термодинамики. Однако он имеет ограничения из-за того, в частности, что коэффициент Корню в той трактовке, которая приведена в § 3 главы II, учитывает весовой, а не термохимический вклад компонентов в фазы, участвующие в реакции гидратации — дегидратации.

Попытку использовать для объяснения последовательности отложения цеолитов энергетические показатели (Костов, 1959)

также нельзя считать удачной. Даже если бы эти показатели, подсчитанные по электроотрицательностям составляющих цеолит атомов, позволяли сравнивать энергию решетки цеолитов, они не дали бы возможности определить направление реакций, так как оторваны от характеристик других фаз, участвующих в этих реакциях с цеолитами, не учитывают энтропию реакций. Только данные по свободным энергиям конкретных равновесий могут быть использованы для определения устойчивости или неустойчивости одного цеолита относительно другого в разных условиях T и P .

Кроме того, согласно трактовке Костова, увеличение содержания кремнезема в цеолите, сопровождающееся повышением «энергетического показателя», способствует, как и увеличение степени гидратации, кристаллизации его при более низких температурах. Но в главе IV было указано, что в среде, насыщенной и пересыщенной SiO_2 , температурные границы обогащенных этим компонентом фаз расширяются. Таким образом, содержание кремнезема в цеолите не может быть поставлено в связь с его устойчивостью при более низких температурах, и в этом смысле с концепцией Костова, по-видимому, нельзя согласиться. Однако образование высококремнистых цеолитов при более низких температурах может быть объяснено тем, что равновесные с ними пересыщенные SiO_2 растворы возникают и лучше «сохраняются» в этих условиях.

Применение правила Корню для объяснения последовательности отложения цеолитов ограничено еще и тем, что эффекты дегидратации вызываются изменением, помимо температуры, также других параметров гидротермального цеолитообразования, роль которых рассмотрена выше. Ими могут быть изменение концентрации раствора и осмотические условия (см. § 1 этой главы), а также изменение активности кремнезема в связи с колебаниями pH, например вызывающее сдвиг реакции десиликации, обычно сопряженной с дегидратацией (см. § 1 главы II и § 3 главы IV). С другой стороны, установление из геологических наблюдений последовательности кристаллизации цеолитов может быть затруднено пульсирующим ритмическим характером изменения условий цеолитизации на месторождениях гидротермального генезиса, что может вызывать мнимые исключения из правила Корню.

РОЛЬ СОСТАВА ЦЕОЛИТОБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД

Подобно тому, как от условий температуры и давления при фиксированном составе системы зависит возможность или невозможность кристаллизации цеолитов, состав системы при определенных $P - T$ также контролирует образование этих минералов. Химические условия среды являются результатом взаимодействия

двух факторов геологической обстановки: состава вмещающих пород на месте образования цеолитов и состава раствора. Жидкая фаза непременно принимает участие в цеолитообразовании за исключением лишь случая высокотемпературных месторождений анальцита, где участвуют расплав и надкритическая флюидная фаза. Относительная роль первого из этих слагаемых — состава пород на месте цеолитообразования — будет меняться в зависимости от того, происходит ли оно в результате непосредственного осаждения из раствора или в результате реакции последнего с породой и минералом.

Очевидно, что если действует второй механизм, эта роль возрастает. Но состав раствора в любом случае никак нельзя признать независимым от состава пород, в которых он действует, хотя он в какой-то мере задается извне и зависит от условий, господствующих не только в зоне отложения цеолитов, но и в зонах, откуда растворы поступают.

В настоящее время экспериментально показано, что все компоненты термальных растворов, сходных с цеолитизирующими термами (например, в Вайракей), могут быть выщелочены из вулканических пород и граувакк в результате действия на них горячей воды при повышенных температурах и давлениях (Ellis, Mahon, 1964, 1967). Источником воды терм могут быть метеорные воды, морская вода в случае формирования месторождений цеолитов в подводных условиях, глубинные рассолы. Безусловно, что некоторые из участвующих в растворах компонентов могут поступать из магматического источника.

Возможность возникновения цеолитобразующих растворов иллюстрируют опыты по взаимодействию с разными породами и минералами в динамических и статических условиях воды и водных растворов. Такие работы для полевых шпатов и других силикатов провели Мори с соавторами (Morey, Hesselgesser, 1954; Morey, Chen, 1955; Morey, Fournier, 1961), Н. И. Хитаров (1953, 1957, 1958), А. А. Попов (1962). Они показали, что в результате реакции с подобным субстратом нейтральные и щелочные растворы обогащаются значительными количествами алюмосиликатных компонентов и щелочей, т. е. составляющими, необходимыми для кристаллизации цеолитов. Эти же компоненты переходили в раствор, имеющий нейтральную или щелочную реакцию, и при взаимодействии его с минералом существенно отличающимся от цеолитов состава — роговой обманкой (Сендеров, 1962).

Цеолиты в природной обстановке в очень многих случаях связаны с породами основного состава. Если их образование происходит за счет вещества этих пород, то необходима существенная дифференциация материнского материала в процессе гидротермального метаморфизма. Опыты по взаимодействию амфибола — минерала, бедного SiO_2 и обогащенного железом и магнием, с водными растворами (H_2O , 0,2 н. NaCl , 0,2 н. Na_2CO_3 , 0,2 н.

NaOH) в условиях повышенных температур (200—400°) и давлений (300—600 атм) могут послужить удовлетворительной моделью, воспроизводящей подобный процесс. В результате инконгруэнтного растворения роговой обманки в раствор переходят кремнезем, глинозем, щелочи, а в условиях нейтральной среды и относительно низких температур (200—300°), где растворимость соединений кальция больше, — также и кальций. Соотношение этих компонентов удовлетворяет составу цеолитов. Например, при 200° и давлении 300 атм соотношение $\text{CaO} : \text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, выщелоченных водой из роговой обманки, равно 0,7 : 0,4 : 1 : 2,8, а при 200° и 600 атм 0,3 : 0,6 : 1 : 2,1. Эти соотношения вполне могут обеспечить кристаллизацию томсонита, если какие-либо факторы вызовут концентрирование возникшего раствора или падение растворимости составляющих его компонентов.

Если концентрация катионов (например, натрия) задается извне, как в рассматриваемых опытах, то появляются большие возможности для цеолитообразования. По соотношению содержащихся в возникающих растворах SiO_2 и Al_2O_3 (от 2 до 5, а в исходном минерале 4,8) и уровню содержания натрия они могут попасть в поля, где при различных температурах кристаллизуются анальцит, фельдшпатоиды, натролит и другие цеолиты (см. рис. 30—34). Более наглядно сказанное может быть продемонстрировано, если поля синтеза натриевых цеолитов из гелей различной концентрации совместить друг с другом, изображая их в координатах: соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в системе — содержание избыточной Na_2O в растворе над кристаллическими фазами (рис. 56). Такое совмещение приведет к размазыванию границ, так как при одинаковом содержании избыточной Na_2O в гелях разной исходной концентрации существовали несколько отличные кинетические условия синтеза и отличные условия щелочности. Кроме того, невозможна оценка избыточной Na_2O (не входящей в состав кристаллических фаз) в случае фельдшпатоидов, так как в них количество компонента Na_2O изменяется, и само количество фельдшпатоидов в продуктах также изменяется. Однако эти, хотя и не вполне строгие, схемы (рис. 56) после нанесения на них соотношений выщелачиваемых компонентов могут оказаться полезными для суждений о возможном минералообразовании. На рис. 56 нанесены точки, отвечающие по соотношению $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ растворам, выщелоченным из роговой обманки 0,2 н. Na_2CO_3 при температурах, более высоких, чем температуры синтеза. Относительно более низкие содержания кремнезема в растворах отвечают более высоким температурам выщелачивания. Попадание точек в то или иное поле указывает на возможность выпадения из отвечающих им растворов соответствующих цеолитов.

Щелочные элементы и кремнезем (вместе с хлором и некоторыми другими веществами) — основные компоненты, выщелачиваемые водой при повышенных температурах и давлениях из пород,

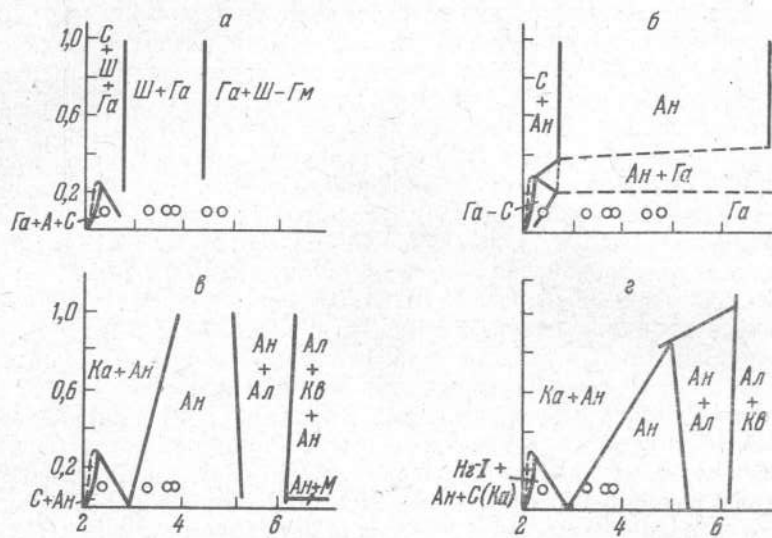


Рис. 56. Соотношения SiO_2 и Al_2O_3 , выщелоченных из роговой обманки 0,2 н. Na_2CO_3 в гидротермальных условиях, на схемах полей кристаллизации натриевых цеолитов

а — 135°, б — 180°, в — 240°, г — 300°. По оси ординат — концентрация избыточной Na_2O (в моль-%), по оси абсцисс — молекулярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

в которых обычно встречаются месторождения цеолитов. Это следует из опытов Эллиса и Махона с риолитами, дацитами, андезитами, базальтами и грауваккой при 150–600° и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 300\text{--}2000 \text{ атм}$ (Ellis, Mahon, 1964, 1967). Эти же компоненты, щелочи и кремнезем, выносятся в солевые нейтральные и щелочные растворы при обработке ими в гидротермальных условиях долеритов, с которыми связаны месторождения цеолитов и исландского шпата (Андрусенко, Москалюк, 1966), и кислых вулканических стекол (А. Г. Хундадзе — устное сообщение).

Концентрации компонентов в растворе определяются для многих из них растворимостью составляющих породу фаз. Интересно, что, как показали Эллис и Махон, содержания кремнезема в растворах, возникающих после взаимодействия воды с вулканическими породами при 150–350°, выше уровня растворимости кварца, т. е. эти растворы пересыщены SiO_2 . Содержания SiO_2 в растворах, взаимодействовавших с риолитовой пемзой и дацитом, близки к величинам равновесной растворимости аморфного кремнезема и составляют 75–85% от их значений. Растворимость SiO_2 , входящего в состав обсидиана, ближе к растворимости кристобалита. Концентрация SiO_2 в растворе андезита и базальта выше 225° мало отличается от концентрации этого компонента в растворе пемзы, а ниже 225° ближе к растворимости кристо-

балита. Концентрация SiO_2 в растворе, образующемся после взаимодействия с грауваккой, содержащей обломки риолитовых пород, до 250° также больше значений растворимости кварца, но при более высоких температурах отвечает растворимости стабильной формы SiO_2 . Пересыщение кремнеземом, очевидно, сохраняется до тех пор, пока полностью не исчезнет стеклообразная фаза.

Растворимость силикатных минералов или разложение пород или отдельных силикатных фаз, сопровождающееся преимущественным выносом в раствор более подвижных щелочей, обуславливает подщелачивание раствора, взаимодействующего с породой. Это находит свое подтверждение в экспериментальных наблюдениях, указывающих на повышение pH исходного раствора после взаимодействия с породой (Андрусенко, Москалюк, 1966). Наиболее существенное повышение основности происходит при растворении пород и минералов, бедных кремнеземом и богатых щелочами. Например, взаимодействие нефелина с дистиллированной водой дает растворы с pH более 10 (Дорфман, 1958). Полевые шпаты и многие другие породообразующие минералы в контакте с водой также приводят к повышению ее pH (Маршак, 1950). Можно ожидать, и это подтверждается опытами по гидролизу силикатных суспензий, что растворы, контактирующие с бедными основаниями породами (например, с глинами, кварцевыми песчаниками и т. д.), будут характеризоваться наименее щелочной реакцией по сравнению с другими силикатными породами.

Щелочность растворов — один из определяющих возможность цеолитизации факторов. Общепринятое представление, что цеолиты кристаллизуются в щелочной среде, подтверждают наблюдения в районах современного цеолитообразования (табл. 17), эксперименты по синтезу цеолитов, наконец, общие химические представления, из которых вытекает, что для вхождения алюминия в состав анионной группировки требуется высокий pH. Граница допустимых значений проходит, по-видимому, вблизи нейтральной точки.

В то время как при повышении температуры область цеолитов сменяется областью устойчивости полевых шпатов и фельдшпатоидов, при понижении pH растворов область цеолитов сменяется областью минералов со слоистой структурой — глины и слюды. Эти реакции могут быть рассмотрены лишь в самом общем схематическом виде, поскольку составы конкретных фаз, участвующих в подобных равновесиях, не изучались. Константа равновесия этих реакций зависит от соотношения активностей катионов и ионов водорода, что видно из схематического уравнения цеолит + H^+ + $\text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons$ монтмориллонит + катион:

$$K \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{a_{\text{катион}}}{a_{\text{H}^+}}$$

Монтмориллонит, состав которого может изменяться в очень широких пределах, — обычный спутник цеолитов на месторождениях различного генезиса. Он отмечен в пустотах мандельштейновых базальтов сибирских трапш, в метаморфизованных граувакках Новой Зеландии, в глубоководных осадках Тихого океана (при $pH \approx 8$). Исходя из этих фактов, можно считать, что при концентрациях катионов, обычных для растворов, связанных с образованием цеолитов, величина константы, записанной выше реакции, такова, что равновесие монтмориллонита с цеолитами устанавливается вблизи нейтральной точки или в слабощелочных условиях. Заметим, что на это равновесие должна оказывать влияние активность магния и других катионов, обычно входящих в состав монтмориллонита.

Качественно из записанной выше схемы видно, что образованию цеолитов должно способствовать и уменьшение концентрации ионов водорода, т. е. увеличение pH , и увеличение концентрации катионов в растворе, т. е. его общей минерализации.

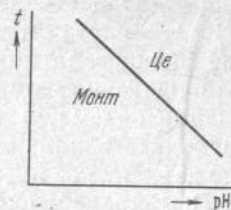
Несмотря на то, что попытки определить константы реакции типа цеолит — монтмориллонит предпринимались (Hemley, 1962), их значения неизвестны. Однако ход их при понижении температуры, по-видимому, такой же, как ход кривых сходных равновесий между слюдами и полевыми шпатами, определенных также Хемли (см., например, Гаррелс, Крайст, 1968). Это означает, что константа записанной выше схематической реакции уменьшается с ростом температуры. Отсюда следует, что при постоянной активности, или, менее строго, концентрации катионов в растворе, для поддержания равновесия цеолита с монтмориллонитом требуется подкисление раствора. Если это не происходит, то повышение температуры может привести из области монтмориллонита в область устойчивости цеолита. Отсюда, кстати, вытекает, что с повышением температуры сокращается возможность образования монтмориллонита в слабощелочных условиях. При постоянной температуре и концентрации катионов в растворе увеличение pH приведет к аналогичному эффекту. Эти соотношения, которые определяют условия широко распространенного процесса монтмориллонитизации вулканического стекла (Петров, 1967), схематически показаны на рис. 57.

С увеличением кислотности раствора монтмориллонит переходит в каолин. На это указывают опыты Хемли, наблюдения в зонах изменения пород кислыми термальными водами (Набоко, 1963). Поэтому ассоциация анальцима с каолином и кварцем в осадках на дне Неаполитанского залива, по-видимому, не стабильна (Нау, 1966, стр. 104).

Изменение pH в природных условиях определяется взаимодействием ряда факторов геологической обстановки. В приповерхностной зоне, где основность (а также соленость) раствора создается в результате гидролиза вмещающих пород и выноса из них

щелочей, высоким значениям pH должен благоприятствовать застойный режим вод и увеличение времени взаимодействия их с породой. Поэтому при выветривании нефелиновых сиенитов цеолиты — филлипсит и натролит образуются лишь в условиях, где затруднена циркуляция растворов, в то время как глинистые минералы возникают в зонах повышенной циркуляции вод (Дорфман, 1958). При цеолитизации вулканических стекол, как кислых, так и бедных кремнеземом, под действием просачивающихся

Рис. 57. Схематическое соотношение полей монтмориллонита и цеолита при постоянной концентрации катионов в растворе



с поверхности растворов pH последних progressively нарастает с глубиной, и на более глубоких уровнях цеолиты сменяют монтмориллонит, образующийся выше (Нау, 1966, стр. 80).

В тех же случаях, когда содержание оснований в породе относительно невелико и необходимые для кристаллизации рассматриваемых минералов концентрации катионов и pH создаются не в результате взаимодействия с породой, а как бы извне, наблюдается отличная картина. Например, образование клиноптилолита в песчано-глинистых отложениях морских бассейнов происходит только в наиболее мелководных участках (Бутузова, 1964б), где система является, вероятно, открытой по отношению к указанным компонентам. Концентрации катионов и ионов водорода контролируются в этих участках, должно быть, составом морской воды. При более глубоком погружении осадка возрастает степень замкнутости системы, и состав поровых растворов вследствие взаимодействия с вмещающими их отложениями изменяется в сторону, по-видимому, неблагоприятную для кристаллизации цеолитов.

Следует также предположить, что по мере погружения осадка возрастает роль факторов, неблагоприятных для пересыщения растворов SiO_2 . В связи с этим можно, например, упомянуть об указании Кумбса и Веттена (Coombs, Whetten, 1967), что «захороненные метаморфические» анальцимы характеризуются меньшим содержанием кремнезема, чем «диагенетические». Эти же факторы должны затруднять образование наиболее обогащенных SiO_2 цеолитов — клиноптилолита, морденита, которые, как отмечалось, отсутствуют в осадках, погруженных на глубины более ~ 3 км.

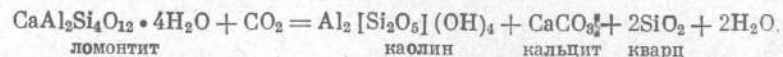
В гидротермальных растворах механизм, ответственный за pH, более сложен. Щелочность определяется здесь не только растворимостью оснований, но и количеством растворенных кислых газов, силой соответствующих им кислот, окислительно-восстановительными условиями. Поэтому она будет изменяться в зависимости от относительных концентраций кислотных и основных компонентов, а также в зависимости от температуры и давления, определяющих их растворимость и диссоциацию. Например, при движении гидротерм с глубин к поверхности падение давления вызовет понижение растворимости CO_2 , сдвиг равновесия $\text{CO}_2 + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$ влево и повышение pH, поскольку именно карбонатные равновесия контролируют кислотно-основную реакцию цеолитобразующих терм (Эллис, 1965). В случае резкой разгерметизации объема, в котором заключены углекислые воды, может происходить вскипание их с отделением углекислоты, если парциальное давление ее превысит давление, под которым находится раствор. В Вайракей, однако, содержание CO_2 в высокотемпературных растворах 0,03% (Ellis, 1960) недостаточно для вскипания раствора, так как парциальное давление CO_2 на каком-либо уровне движения вод к поверхности, подсчитанное по данным Малинина (1968) для константы Генри, нигде не превышает даже 1 атм. Вероятность вскипания с отделением углекислоты уменьшается в условиях высокого литостатического или гидростатического давления, когда, например, действие цеолитобразующих терм приурочено к существенным глубинам или к эффузивам на дне морских водоёмов.

Тенденции роста рН в результате уменьшения растворимости CO_2 будут противодействовать рост ее растворимости и уменьшение константы гидролиза карбонатов при уменьшении температуры, происходящем одновременно с падением давления. Однако, судя по наблюдаемому для термальных вод подщелачиванию при движении к поверхности, эффект давления оказывается решающим, и, как это подчеркивает Набоко, к зонам подщелачивания приурочена наиболее интенсивная цеолитизация.

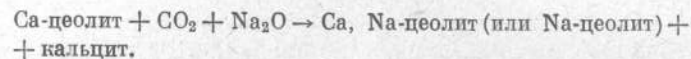
Возрастание потенциала кислорода вызывает окисление сульфидной серы и резкий рост кислотности. Это, как было отмечено в предыдущем параграфе, происходит вблизи поверхности, где цеолитообразование не наблюдается. Однако в тех случаях, когда повышение потенциала кислорода не связано, в отсутствие сульфидной серы, с подкислением, оно, способствуя выпадению в осадок гидратов окислов железа и выводя их тем самым из участия в химических реакциях, может создавать благоприятные условия для возникновения безжелезистых алюмосиликатов. В повышенном потенциале кислорода, по мнению Ренгартен (1950), заключаются отличия условий образования цеолитов от условий появления глауконитов при диагенезе.

В свое время Зен (Zen, 1961) отметил, что необходимым усло-

вием образования цеолитсодержащих ассоциаций является, кроме подходящих значений температуры и давления, высокий химический потенциал воды и низкий — углекислоты. В случае высокого потенциала CO_2 минералообразование приведет к развитию глинистых и карбонатных пород, например, по реакции:



Строго говоря, это ограничение в отношении CO_2 действует лишь в области устойчивости ломонтита, т. е. в условиях, характерных для цеолитовой фации, понимаемой в узком смысле метаморфической фации (см. выше). Эти условия показаны на рис. 52. Если рассматривать цеолитообразование в более широком температурном интервале и при разных уровнях недосыщенности и пере- насыщенности кремнеземом, то при повышении химического потенциала щелочных компонентов становится возможной следующая схематическая реакция:



Таким образом, при цеолитизации силикатных пород, когда высокий химический потенциал воды обеспечивает существование жидкой фазы, в условиях повышенной активности щелочей независимо от химического потенциала CO_2 могут создаваться условия, благоприятные для кристаллизации цеолитов. В этом случае высокий потенциал CO_2 будет влиять лишь на образование вместе с цеолитами кальцита и на соотношение кальциевых и щелочных форм цеолитов, но не будет исключать кристаллизацию последних.

Однако в случае реакции с ломонтитом аналогичное изменение, которое, очевидно, означает повышение активностей поновщелочных элементов и pH, вызовет образование вместо глинистого минерала в правой части уравнения щелочных полевых шпатов, так как в равновесии с кварцем в температурном диапазоне, отвечающем ломонтиту, они стабильнее щелочных форм цеолитов. Сказанное относится, по-видимому, и к реакциям с вайрацитом.

Внутри допустимого для цеолитизации диапазона pH повышение его от минимальных до максимально возможных значений должно вызывать уже разобранные в предыдущем разделе эффекты десиликации. Кстати, максимальная известная величина pH для природных гидротерм отмечена в некоторых источниках в Калифорнии и составляет 11,6 (Feth et al., 1961). Это значение уникально; обычно, вероятно, более низкие величины (табл. 17).

Увеличение pH природных вод и их солености нередко происходит одновременно, взаимно усиливая эффекты, связанные с

изменением этих характеристик растворов. Такое одновременное нарастание солености и щелочности типично для вод соленых щелочных озер, рН которых превышает 9, а общая минерализация достигает 20—30%. Поэтому характер цеолитизации отложений таких водоемов существенно отличается от цеолитообразования в пресноводных и морских осадках. Эти различия, исследованные Хаем, рассмотрены в § 3 главы II.

Вызываемые повышением щелочности и солености реакции десиликации и дегидратации приводят к нивелировке цеолитовых парагенезисов, возникающих в породах разного состава. Не исключено, что это может быть следствием и более высоких скоростей реакций в щелочной соленой воде, которые затрудняют образование и сохранность метастабильных фаз, какими могут быть, например, морденит и клиноптилолит. Благодаря более высоким скоростям реакций риолитовое стекло в растворах карбонатных озер цеолитизируется за несколько десятков тысяч лет, но остается неизменным в течение многих миллионов лет на морском дне.

Изменения состава раствора в значительной мере, как следует из рассмотренного выше материала, определяются составом вмещающих пород. Это предопределяет отмечавшуюся связь минералогии цеолитов с составом пород, в которых образуются их месторождения. Можно привести примеры подобных соотношений.

Г. С. Дзоценидзе (1948) и Г. В. Гвахария (1951) указали на характерную приуроченность месторождений натриевых цеолитов: анальцима и натролита — к щелочной, богатой натрием серии пород в Закавказье, а кальциевых и кальций-натриевых цеолитов (ломонтита, десмина, гейландита, томсонита, мезолита, сколецита и др.) — к толщам пород, имеющих известковую и известково-натриевую природу. По-видимому, имеется также зависимость между содержанием калия в базальтах и риолитах и образованием за счет их материала калиевых или преимущественно калиевых цеолитов — филлипсита, эрионита, клиноптилолита.

Связь цеолитов с породами, обогащенными щелочными элементами и кальцием (элементами, входящими в их состав), предопределяет приуроченность их к эффузивам, вулканогенно-осадочным породам, аркозовым песчаникам. В то же время цеолиты в глинистых отложениях за исключением, правда, тех, которые содержат глины монтмориллонитового ряда, в кварцевых песчаниках менее характерны. Эти особенности состава предопределяют и приуроченность цеолитов к зонам эвгеосинклиналей и малое развитие их в зонах миогеосинклиналей, на что обращал внимание Кумбс (Coombs, 1961). Однако если в породах, обедненных указанными элементами, концентрация последних создается извне, в условиях открытой системы, то в них также может наблюдаться образование цеолитов.

Существует и корреляция (которую, правда, как отмечено выше, ослабляют высокая соленость и щелочность раствора) между содержанием кремнезема в породах и видом цеолита, который в них может образовываться. Это позволяет сгруппировать цеолиты в зависимости от того, какие породы благоприятствуют их возникновению, что было проделано Кумбсом и Эллисом (Coombs et al., 1959). Поскольку многие цеолиты являются фазами переменного состава по содержанию SiO_2 , разности одного и того же минерального вида могут попасть в отличающиеся группы.

Строго говоря, такие соотношения для того или иного цеолита или его разности определяются возможностью его равновесия с кварцем. Бедные кремнеземом цеолиты равновесны с растворами, недосыщенными SiO_2 относительно кварца, поэтому появление их может быть связано с породами, в которых существует дефицит SiO_2 . К таким цеолитам относятся: натролит, сколецит, мезолит, томсонит, гоннардит, анальцим, филлипсит, шабазит, гмелинит, левин.

В равновесии с кварцем и благодаря этому в породах, насыщенных кремнеземом, могут находиться ломонтит, вайракиит, гейландит, десмин, анальцим (последний при температуре ниже 150°).

Наконец, в среде, пересыщенной относительно кварца, могут возникать находящиеся в метастабильном равновесии с опалом, кристобалитом, стеклообразным кремнеземом морденит, клиноптилолит, эрионит, обогащенные SiO_2 разности анальцима, филлипсита, шабазита и другие цеолиты. Однако пересыщенные кремнеземом растворы не обязательно должны быть связаны с обогащенными SiO_2 породами. Для образования цеолитов последней группы важна форма, в которой присутствует содержащее кремнезем вещество в служащей его источником породе. Так, например, в базальтах — породах, бедных кремнеземом, распространены месторождения морденита (траппы Сибирской платформы), что определяется присутствием стекла. В то же время обилие кремнезема в виде кварца не будет способствовать кристаллизации перечисленных цеолитов.

Отсутствие равновесия на одном из звеньев цепи цеолит — поровый раствор — порода или сдвиг этого равновесия под влиянием изменения состава привносимого извне в породу раствора могут быть причиной нарушения корреляции и возникновения на одном и том же месторождении минералов, которые, казалось бы, должны отвечать разным породам. Примером могут служить недосыщенные SiO_2 натролит и томсонит, с одной стороны, и пересыщенный кремнеземом морденит, с другой, в траппах или широко распространенная ассоциация цеолитов группы натролита с насы-

ценными кремнеземом ломонитом, гейландитом, десмином и кварцем в тех же трапях или в андезитах Грузии.

Взаимоотношения между породой и раствором при образовании цеолитов осуществляются не только по линии от породы к раствору, но и в противоположном направлении. Раствор в процессе цеолитизации может приносить в породу одни и выносить из нее другие компоненты, изменяя ее состав. Так, цеолитизация трапхов связана со щелочным метасоматозом и приносом в породу натрия. Аналогичное образование анальцима в пелитовых, нетуфогенных осадках, характерное лишь для условий высокой щелочности среды, связано, по-видимому, с приносом натрия. Можно говорить и о том, что при цеолитизации происходит принос в породу воды, а также других компонентов.

Приуроченность многих месторождений этих минералов к породам, включающим в состав вулканическое стекло, свидетельствует о важном значении этого лабильного материала, способствующего кристаллизации цеолитов. В связи с этим можно упомянуть работы В. П. Петрова (1967), указывавшего на геологическую связь между цеолитами и вулканическим стеклом, и Г. С. Дзюценидзе (1965), отмечавшего значение пирокластического материала при цеолитообразовании в осадках.

Многие исследователи отмечали также роль проницаемости пород при образовании месторождений цеолитов. Очевидно, возрастание пористости — благоприятный фактор при цеолитизации.

В связи с обсуждением роли состава возникает вопрос: почему цеолитизация мало характерна для гранитных пород? Для объяснения этого факта должно быть принято во внимание следующее.

Состав гранитоидов предопределяет образование щелочных полевых шпатов, которые, как указывалось, стабильны вплоть до очень низких температур. Это существенно сужает температурный интервал появления цеолитов по сравнению с основными и щелочными породами, где основной плагиоклаз и фельдшпатоиды легко могут превращаться под действием низкотемпературных гидротермальных процессов в цеолиты.

Полная раскристаллизованность этих пород, наличие кварца неблагоприятно для возникновения пересыщенных растворов и метастабильного роста, который может быть столь характерен для цеолитов.

Можно предположить наконец, что гидротермальные низкотемпературные процессы не ассоциируют с гранитизацией в столь широких масштабах, как, например, с магматической деятельностью, ответственной за образование эффузивных и интрузивных формаций более основного состава.

Резюмируя изложенный в этом разделе материал, можно указать следующее. Химическая обстановка формирования месторождений цеолитов обуславливается взаимодействием вмещающих

пород и водных растворов (высокотемпературные месторождения анальцима здесь не имеются в виду). Корреляция между цеолитовым парагенезисом и составом вмещающих пород ослабевает по мере уменьшения степени замкнутости системы и по мере роста щелочности и концентрации растворов.

Образование цеолитов происходит при повышенных рН в среде, реакция которой близка нейтральной или щелочная, при высоком химическом потенциале основных компонентов. Подкисление и падение концентрации катионов в растворе вызывает вытеснение цеолитов глинистыми минералами. Рост химического потенциала CO_2 в условиях, когда невозможно образование щелочных форм цеолитов, определяет вытеснение их кальциевых форм кальцитом. Малые содержания в силикатных породах натрия, калия, кальция затрудняют образование в них месторождений цеолитов. Смещения равновесий реакций цеолитообразования контролируются изменением активностей в растворе ионов водорода, катионов, кремнезема, воды. Благоприятное, но не обязательное условие цеолитизации — присутствие во вмещающих породах вулканического стекла и аморфного кремнезема.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПОРОШКОГРАММЫ ПРИРОДНЫХ И ИСКУССТВЕННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Приведены данные по межплоскостным расстояниям (d , в Å) и интенсивностям (I), измеренным или оцененным визуально. Сокращения, использованные при обозначении интенсивностей и других характеристик линий: с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, о — очень, оо — очень-очень, ш — широкая, дв — двойная, д — диффузная.

I
ГРУППА АНАЛЬЦИМА

1. АНАЛЬЦИМ

Из тонких фракций глин

(Михеев, 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
7	5,64	1	1,825	1	1,379	2	1,133
2	4,87	1	1,782	2	1,365	2	1,125
1	3,72	10	1,735	8	1,352	8	1,118
10	3,45	4	1,710	7	1,301	1	1,104
10	2,923	6	1,680	8	1,279	1	1,090
2	2,794	1	1,655	7	1,258	2	1,086
5	2,686	2	1,608	1	1,247	3	1,069
4	2,502	8	1,587	1	1,237	4	1,062
4	2,419	6	1,491	9	1,215	3	1,051
6	2,219	6	1,471	7	1,181	4	1,038
1	2,161	2	1,456	2	1,172	8	1,021
8	1,889	4	1,439	6	1,163		
5	1,856	9	1,408	2	1,148		

2. ВАЙРАКИТ

Вайракей, Новая Зеландия

(Coombs, 1955)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
4	6,85	1ш	3,04—3,06	1	2,147	2ш	1,680
8	5,57	5	2,909	1	2,115	<1ш	1,66
4	4,84	3	2,418	<1	2,095	1ш	1,612
3	3,64	<1ш	2,35	2	1,996	<1	1,595
6	3,42	1ш	2,26—2,28	4ш	1,722—1,732	2	1,586
10	3,39	4	2,215	<1	1,708	1	1,1487
<1ш	3,21	<1	2,17	<1	1,696		

3. ВАЙРАКИТ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ

Искусственный

(Barrer, Denny, 1961b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	6,82	ос	3,408	сл	2,669	осл	1,889
ос	5,56	с	3,371	сл	2,479	осл	1,853
ср	4,82	с	2,907	сл	2,407	осл	1,725
ср	3,63	ср	2,893	осл	2,204		

4. ВАЙРАКИТ КУВИЧЕСКИЙ

Искусственный

(Barrer, Denny, 1961b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	6,80	ос	3,402	сл	2,409	сл	1,680
ос	5,54	ос	2,903	сл	2,212	сл	1,584
ср	4,80	ср	2,670	сл	1,889		
сл	3,63	ср	2,488	сл	1,855		

II

ГРУППА НАТРОЛИТА

5. НАТРОЛИТ

Салези, Богемия

(Михеев, 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10дв	6,7	6	2,31	6дв	1,62	2	1,238
10дв	5,8	4	2,28	5	1,60	7	1,219
6дв	4,7	4	2,24	4	1,569	2	1,206
8дв	4,41	7дв	2,17	5	1,532	4дв	1,188
7дв	4,10	5дв	2,05	2	1,513	2	1,177
4	3,24	4	1,95	7дв	1,464	4	1,143
8дв	3,17	6	1,88	2	1,447	4	1,130
4	3,05	5	1,82	6	1,414	2	1,093
6	2,99	7	1,79	6	1,385	2	1,078
8дв	2,90	4	1,75	4	1,366	4	1,060
10	2,82	4	1,74	5	1,346	2	1,054
4	2,61	6	1,72	5	1,325	2	1,037
6	2,55	6	1,70	6	1,303	6	1,022
2	2,46	4	1,68	2	1,291		
8	2,43	4	1,66	4	1,273		
8	2,42	4	1,65	2	1,262		

6. СКОЛЕЦИТ

Бомбей, Индия

(Дир и др., 1966)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
3	6,53	0,2	2,68	0,5	2,03	1ш	1,64
4	5,81	1	2,58	2	1,99	1	1,61
3	4,69	1	2,47	2	1,95	0,3	1,60
5	4,37	1	2,42	0,5	1,90	0,5	1,52
1	4,19	1	2,32	1	1,86	0,2	1,50
1	3,63	1	2,26	3	1,80	2	1,47
2	3,15	3	2,20	2	1,75	1	1,43
1	3,09	0,2	2,17	0,5	1,72	1	1,38
10	2,86	1	2,07	0,5ш	1,66	1	1,33

7. МЕЗОЛИТ

Природный

(Дир и др., 1966)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
4ш	6,44	10	2,86	<1	1,86		
7	5,79	1дв	2,57	3	1,81	3	1,47
<1	5,46	1	2,47	1	1,75	1	1,43
3	4,66	1	2,41	<1	1,72	1	1,40
5ш	4,35	<1	2,34	<1	1,68	1	1,39
1	4,16	<1	2,27	1	1,64	<1	1,35
<1	3,89	3дв	2,19	<1	1,59	<1	1,30
3дв	3,18	<1	2,05	<1	1,54		
2дв	3,08	<1	1,95	<1	1,52		

8. ТОМСОНИТ

Фарерские о-ва

(Дир и др., 1966)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	9,3	10	3,27	10	2,29	30	1,811
70	6,6	50	3,20	30	2,25	5	1,780
70	5,9	30	3,18	20	2,19	5	1,753
20	5,37	80	2,95	20	2,18	5	1,735
70	4,63	10	2,93	10	2,12	10	1,716
50	4,38	100	2,86	20	2,09	5	1,678
60	4,14	20	2,79	10	2,06	20	1,653
5	3,95	80	2,68	5	1,958	5	1,632
5	3,79	30	2,58	20	1,884	5	1,624
70	3,50	20	2,43	20	1,827		

9. Са-ТОМСОНИТ

Искусственный

(Barrer, Denny, 1961b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	4,63	ср	2,943	сл	2,250	осл	1,626
ср	3,50	ср	2,858	сл	2,179		
сл	3,197	ср	2,672	осл	1,769		

10. ГОННАРДИТ

Шо-де-Бержонне, Пюи-де-Дом, Франция

(Meixner et al., 1956)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
с	6,70	оос	2,92	сл (ш)	1,98	сл	1,442
ос	5,93	ср	2,61	сред	1,895	сл (ш)	1,398
сл	5,25	ср	2,48	сл	1,851	осл	1,348
сре	4,74	сл	2,36	сред	1,818	сред	1,323
с	4,44	оосл	2,33	сред (ш)	1,759	осл	1,291
сред	4,22	сл	2,28	сл	1,697	оосл?	1,262
осл	3,69	ср	2,22	ср	1,647	сред	1,237
оосл	3,52	оосл	2,16	сл	1,607	осл	1,202
сре	3,23	осл (ш)	2,12	сл (ш)	1,548	оосл	1,178
ср	3,12	сл	2,07	сред	1,486	осл	1,157

11. ЭДИНГТОНИТ

(Пересчет данных Neumann et al., 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
3	10,3	1	3,06	4	2,28	1	2,01
4	5,32	5	3,01	4	2,25	1	1,966
6	4,77	5	2,98	6	2,23	1	1,928
5	4,70	3	2,90	3	2,18	1	1,888
5	4,65	9	2,75	2	2,16	1	1,872
1	4,55	8	2,73	2	2,13	3	1,835
1	3,87	1	2,64	3	2,11	1	1,819
10	3,55	5	2,57	3	2,05		
2	3,38	1	2,43	1	2,02		

III

ГРУППА ФИЛЛИПСИТА

12. ФИЛЛИПСИТ

Мафуру, Уганда

(Михеев, 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	7,64	6	4,07	2	2,16	2	1,67
10	6,91	4	3,54	2	2,07	2	1,61
2	6,34	10	3,18	4	1,97	2	1,55
4	5,24	4	2,94	2	1,91	2	1,49
4	4,91	6	2,67	2	1,84	4	1,38
2	4,56	4	2,52	4	1,78	4	1,34
6	4,25	4	2,40	4	1,72	4	1,28

13. ГАРМОТОМ

Мафуру, Уганда

(Михеев, 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	8,11	4	2,93	6	1,95	6	1,54
10	7,16	10	2,69	2	1,91	6	1,48
10	6,25	6	2,52	4	1,84	4	1,37
6	4,96	6	2,34	4	1,80	4	1,33
10	4,07	4	2,25	4	1,74	4	1,26
6	3,50	6	2,16	6	1,72	2	1,17
10	3,18	4	2,03	4	1,68		

14. К-ФИЛЛИПСИТ

Искусственный (К-М)

(Barrer et al., 1959a)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
сред	9,4	ср	5,05	ср	2,97	с	1,77
ср	8,26	ср	4,32	с	2,73	ср	1,72
с	7,15	с	3,25	ср	2,54		
ср	5,37	с	3,18	ср	2,42		

15. К-ФИЛЛИПСИТ

Искусственный (W)

(Milton, 1961d)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
20	9,98	21	4,46	71	2,96	12	1,78
49	8,18	35	4,29	53	2,73	15	1,72
54	7,08	20	3,64	12	2,66		
28	5,34	100	3,25	26	2,55		
56	5,01	75	3,17	10	2,18		

16. Na-ФИЛЛИПСИТ

Искусственный (Na-P3)

(Barrer et al., 1959a)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	9,5	с	5,0	ср	3,58	ср	2,73
сред	8,2	сл	4,68	ср	3,45	ср	2,68
с	7,2	сл	4,50	ср	3,35	ср	2,60
сред	7,0	с	4,34	ср	3,24	ср	2,51
сред	5,6	с	4,08	ос	3,19	оосл	2,42
сл	5,4	сред	3,88	с	2,93	осл	2,24

17. ГАРМОТОМ

Искусственный

(Barrer, Marshall, 1964b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ос	8,24	сред	3,46	сл	2,058	осл	1,996
осл	7,56	с	3,23	ср	2,464	сл	1,964
с	7,18	сред	3,19	ср	2,368	ср	1,947
сл	7,03	ср	3,16	ср	2,315	сл	1,921
ос	6,39	ос	3,12	ср	2,295	сред	1,894
осл	6,11	ср	3,07	сл	2,256	осл	1,840
ср	5,02	ср	2,91	ср	2,236	сред	1,818
ср	4,29	сл	2,838	сл	2,213	сл	1,802
с	4,10	сл	2,745	ср	2,147	ср (ш)	1,76
с	4,06	с	2,724	сл	2,119	ср (ш)	1,71
с	4,03	с	2,674	осл	2,084	ср	1,670
ср	3,89	с	2,668	ср	2,062	сл	1,639
сл	3,66	сл	2,624	ср	2,052	сл	1,530
оосл	3,57	сл	2,557	сред	2,021	сл	1,473
сл	3,52	сл	2,525	осл	2,008		

18. ГАРРОНИТ

Природный

(Barrer et al., 1959b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	7,15	осл	2,68	оосл	2,03	сред	1,705
ср	4,95	с	2,66	сл	1,970	осл	1,665
с	4,12	осл	2,54	сл	1,938	сред	1,645
ср	4,07	сл	2,34	сл	1,805	сред	1,605
ср	3,22	сл	2,22	сред	1,770		
с	3,14	осл	2,12	осл	1,745		
сл	2,88	осл	2,05	осл	1,730		

19. Na-ГАРРОНИТ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ

Искусственный (Na-P2)

(Taylor, Roy, 1964)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
85	7,132	100	3,194	5	2,435	2	1,787
83	7,047	64	3,117	4	2,387	2	1,759
5	5,776	10	3,036	2	2,257	1	1,734
51	5,048	5	2,973	2	2,206	2	1,720
26	4,914	3	2,776	2	2,159	2	1,681
8	4,420	5	2,750	1	2,055	1	1,664
94	4,108	46	2,694	2	1,982	1	1,638
22	4,049	28	2,679	2	1,966	1	1,616
4	3,527	21	2,653	1	1,929	1	1,597
18	3,328	6	2,531	1	1,844		

20. Na-ГАРРОНИТ КУБИЧЕСКИЙ

Искусственный (Na-P1)

(Taylor, Roy, 1964)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
55	7,10	55	2,67	10	1,965	5	1,623
35	5,01	5	2,52	7	1,771		
55	4,10	7	2,36	7	1,719		
100	3,16	5	2,054	7	1,667		

21. ЖИСМОНДИН

(Пересчет данных Neumann et al., 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
7	7,23	4	4,03	9	2,69	1	2,00
2	5,69	1	3,40	5	2,65	1	1,944
2	5,35	3	3,30	2	2,61	1	1,928
3	4,96	1	3,26	1	2,49	1	1,903
6	4,87	9	3,18	1	2,43	1	1,844
3	4,65	6	3,10	2	2,37	2	1,812
3	4,42	1	2,97	2	2,31	1	1,776
10	4,25	1	2,92	2	2,19		
7	4,15	7	2,73	1	2,03		

22. ЮГАВАРАЛИТ

Исландия

(Barrer, Marshall, 1965)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
20	7,79	5	3,27	15	2,578	10	1,977
60	6,99	55	3,235	5	2,562	15	1,958
25	6,26	10	3,198	15	2,513	20	1,934
90	5,82	20	3,135	15	2,474	10	1,909
5	5,62	100	3,056	15	2,428	25	1,900
85	4,68	10	2,997	10	2,407	5	1,883
85	4,65	30	2,937	20	2,368	5	1,876
10	4,45	60	2,907	10	2,360	5	1,802
30	4,41	10	2,864	10	2,338	5	1,788
65	4,30	30	2,763	5	2,197	5	1,759
30	4,18	35	2,720	5	2,153	5	1,753
15	3,89	5	2,706	5	2,138	20	1,735
5	3,87	25	2,680	10	2,106	10	1,696
20	3,78	20	2,650	25	2,092		
5	3,75	15	2,638	10	2,018		
5	3,30	5	2,603	15	2,005		

23. Sr-ЮГАВАРАЛИТ

Искусственный

(Barrer, Marshall, 1965)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
5	7,80	35	3,105	10	2,033	5	1,552
25	6,91	100	3,030	20	2,005	5	1,528
15	6,28	60	2,928	5	1,980	5	1,498
95	5,85	20	2,76	6	1,954	5	1,455
80	4,74	20	2,735	5	1,922	5	1,426
40	4,65	25	2,650	25	1,897	10	1,394
45	4,30	5	2,550	5	1,863	5	1,371
25	4,16	25	2,413	5	1,833	5	1,348
10	3,93	5	2,374	10	1,734	5	1,334
30	3,76	5	2,310	10	1,703	5	1,322
5	3,48	10	2,194	5	1,677	10	1,307
20	3,30	15	2,146	15	1,651	5	1,251
70	3,26	10	2,132	10	1,608		
5	3,231	15	2,096	15	1,588		
10	3,137	10	2,076	10	1,569		

IV

ГРУППА ЛОМОНТИТА

24. ЛЕОНГАРДИТ

Диллбург, Пенсильвания, США

(Lapham, 1963)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
100	9,49	30	3,667	38	2,881	2	2,217
50	6,86	90	3,510	18	2,798	10	2,153
15	6,19	15	3,367	20	2,575	2	2,082
20	5,052	22	3,272	10	2,521	1	1,991
18	4,731	12	3,205	40	2,439	5	1,955
30	4,500	12	3,152	25	2,361		
95	4,156	35	3,033	2	2,268		

25. ЛЕОНГАРДИТ

Венгрия

(Lapham, 1963)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
6	6,88	<1	3,42	2	2,80	1	2,272
2	6,21	1	3,36	<1	2,73	2	2,216
2	5,07	3	3,28	<1	2,64	1	2,183
1	4,75	2	3,21	3	2,58	3	2,155
3	4,51	1	3,16	2	2,52	1	2,090
10	4,18	<1	3,09	1	2,46	<1	2,059
<1	3,77	4	3,04	4	2,440	<1	2,041
4	3,67	<1	2,95	<1	2,394	1	1,994
10	3,52	3	2,88	2	2,361	2	1,961

V

ГРУППА МОРДЕНИТА

26. МОРДЕНИТ

Река Нидым

(Сендеров, 1963)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
7	13,5	9	3,36	1	1,706	1	1,315
0,5	10,3	10	3,17	1	1,685	3	1,298
9	9,0	5	2,88	1	1,652	1	1,279
0,5	8,02	2	2,68	1	1,613	3	1,265
0,5	7,12	здв	2,52	3	1,588	3	1,243
8	6,55	2	2,43	2	1,540	1	1,228
1	5,87	1	2,21	4	1,517	1	1,216
4	5,63	1	2,14	2	1,471	1	1,210
1	4,95	3	2,03	4	1,440	1	1,197
8	4,44	2	1,980	1	1,423	2	1,185
1	4,18	4	1,938	2	1,408	1	1,177
8	3,98	2	1,909	1	1,395	2	1,155
5	3,77	4	1,876	1	1,383	3	1,145
1	3,58	4	1,794	3	1,371	3	1,128
10	3,48	1	1,761	1	1,352		

27. На-МОРДЕНИТ

Искусственный

(Сендеров, 1963)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
7	13,8	5	3,78	3	2,04	3	1,371
1	10,4	10	3,46	3	1,944	2	1,350
8	9,2	7	3,39	3	1,876	2	1,300
6	6,55	9	3,19	2	1,804	1	1,278
3	5,75	6	2,89	2	1,591	3	1,262
2	4,99	1	2,69	3	1,540	3	1,243
5	4,55	4	2,52	4	1,523	2	1,150
7	4,01	2	2,43	4	1,443	2	1,127

28. Са-МОРДЕНИТ

Искусственный

(Hawkins, 1967)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	13,6	1	4,87	1	3,62	2	2,89
10	9,10	5	4,53	5	3,48	1	2,85
4	6,61	1	4,23	7	3,39	1	2,70
3	6,42	3	4,13	8	3,22	1	2,65
1	6,07	5	4,06	2	3,15	1	2,56
3	5,79	7	3,99	1	3,10	1	2,52
1	5,61	2	3,83	1	3,04	1	2,46
1	5,04	1	3,77	1	2,94		

29. ДАКИАРДИТ

О-ва Эльба

(Galli, 1965)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
слсл	9,79	слсл	4,445	сл	3,498	сл	3,018
ср	8,90	слсл	4,228	с	3,452	ср	2,964
ср	6,91	ср	3,932	срсл	3,396	ср	2,862
срсл	6,00	слсл	3,848	сл	3,375	ср	2,712
сл	5,349	ср	3,801	срсл	3,328	ср	2,666
ср	4,966	сл	3,773	с	3,204	слсл	2,607
ср	4,882	сл	3,750	слсл	3,114	ср	2,550
слсл	4,610	сл	3,634	слсл	3,077	сл	2,517

Продолжение

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
сл	2,472	слсл	2,273	слсл	2,067	слсл	1,924
сл	2,449	слсл	2,234	сл	2,040	слсл	1,900
слсл	2,416	слсл	2,216	сл	2,017	срс	1,873
сл	2,387	слсл	2,185	срсл	1,992		
сл	2,306	слсл	2,170	сл	1,962		

30. ФЕРРЬЕРИТ

Природный

(Barrer, Marshall, 1965)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	11,33	8	3,54	2	2,49	2	1,65
10	9,61	8	3,49	2	2,43	2ш	1,63
3	7,00	2	3,42	4	2,37	2	1,60
2	6,61	2	3,31	<1	2,32	<1	1,55
5	5,84	1	3,20	<1	2,26	2	1,50
<1	4,96	3	3,15	2	2,11	2	1,47
<1	4,80	3	3,07	2	2,04	3	1,43
<1	4,58	3	2,97	3	2,00	<1	1,41
9	3,99	2	2,90	3ш	1,94	2	1,37
1	3,88	2	2,72	3	1,87	1	1,34
2	3,79	2	2,64	4	1,78	1	1,27
5	3,69	3	2,58	<1	1,72	1	1,25

31. Sr-ФЕРРЬЕРИТ

Искусственный

(Barrer, Marshall, 1965)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
75	9,49	25	3,86	45	3,058	5	2,312
25	7,07	50	3,78	25	2,960	5	2,264
15	6,96	10	3,74	25	2,938	5	2,110
55	6,61	30	3,67	35	2,897	5	2,031
15	5,77	10	3,555	30	2,715	10	2,000
5	5,43	90	3,536	15	2,646	15	1,928
15	4,96	100	3,483	10	2,583	25	1,871
15	4,76	15	3,389	15	2,480	10	1,836
45	3,99	20	3,313	20	2,416	10	1,810
35	3,94	55	3,142	20	2,353	25	1,779

234

Продолжение

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
25	1,770	15	1,582	5	1,412	20	1,235
5	1,656	25	1,484	10	1,363		
10	1,619	10	1,461	15	1,307		
15	1,610	30	1,424	20	1,271		

32. Na-ФЕРРЬЕРИТ

Искусственный

(Сендеров, 1963)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
1*	13,8	4	5,69	5	3,58	4	3,16
1ш	10,7	1	4,55	7	3,50	2	3,07
10	9,59	8	4,01	6	3,41	5	2,92
2	7,13	6	3,77	1	3,34	1	2,70
2	6,71	4	3,67	4	3,23	1	2,58

* Линия, присутствие которой вызвано, вероятно, примесью морденита.

33. ЭПИСТИЛЬБИТ

Природный

(XRDC II-58, 1944)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
80	8,84	50	2,667	10	1,669	10	1,315
70	6,81	50	2,522	10	1,575	10	1,281
80	4,82	50	2,392	40	1,528	10	1,258
40	4,31	30	2,201	10	1,488	20	1,207
100	3,83	20	1,989	10	1,447	10	1,182
100	3,43	10	1,941	10	1,408		
90	3,19	20	1,859	30	1,368		
80	2,885	50	1,778	10	1,344		

34. ЭПИСТИЛЬБИТ

Искусственный

(Koizumi, Roy, 1960)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
23	8,9	10	4,353	20	3,209	11	2,430
14	6,92	40	3,867	16	2,921		
39	4,914	14	3,731	8	2,698		
10	4,484	34	3,453	6	2,557		

235

35. БИКИТАИТ

Бикита, Родезия

(Hurlbut, 1957)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
8	9,21	1	3,91	4	2,53	1	1,610
6	8,04	2	3,82	3	2,52	1	1,565
8	7,84	10	3,48	4	2,475	1	1,535
6	6,25	10	3,40	1	2,320	2	1,465
4	6,84	7	3,29	1	2,045	2	1,432
3	4,39	8	3,22	1	1,96	2	1,350
6	4,30	4	3,08	2	1,900	1	1,345
10	4,19	2	2,93	2	1,895		
3	4,08	1	2,87	1	1,855		
1	4,03	1	2,79	1	1,615		

VI

ГРУППА ГЕЙЛАНДИТА

36. ГЕЙЛАНДИТ

Перспект Парк, Нью-Джерси

(Mumpton, 1960)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	8,90	1	4,89	1	3,56	1	2,72
2	7,94	2	4,69	1	3,47	1	2,67
4	6,80	2	4,45	2	3,40	1	2,48
1	6,63	1	4,36	1	3,12	1	2,43
1	5,92	2	3,97	1	3,07	1	2,35
1	5,58	3	3,89	1	3,03	2	2,28
1	5,24	1	3,83	4	2,97		
1	5,09	1	3,71	1	2,80		

37. КЛИНОПТИЛОЛИТ

Гектор, Калифорния

(Mumpton, 1960)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	9,00	2	4,48	6	3,42	1	2,73
4	7,94	2	4,34	3	3,12	1	2,72
3	6,77	10	3,96	2	3,07	1	2,68
2	6,64	8	3,90	2	3,04	1	2,44
1	5,91	1	3,83	5	2,97	1	2,42
3	5,24	1	3,73	1	2,87	1	2,38
1	5,11	2	3,55	3	2,82	1	2,29
2	4,69	2	3,46	1	2,80		

38. Са-КЛИНОПТИЛОЛИТ

Искусственный

(Hawkins, 1967)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	10,9	4	4,66	4	3,56	3	2,91
10	8,97	3	4,52	6	3,47	3	2,85
4	7,90	3	4,35	6	3,42	4	2,80
3	6,81	9	3,97	6	3,21	4	2,74
4	6,61	6	3,90	6	3,19	2	2,67
2	5,61	4	3,83	4	3,13	3	2,51
3	5,26	3	3,75	3	3,07		
4	5,10	3	3,71	6	2,97		

39. Sr-КЛИНОПТИЛОЛИТ

Искусственный

(Hawkins, 1967)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	11,9	6	5,10	6	3,56	8	2,97
3	9,55	6	4,65	4	3,48	3	2,88
8	8,97	2	4,48	6	3,42	5	2,77
6	7,93	3	4,35	5	3,39	3	2,73
3	6,81	10	3,97	2	3,25	2	2,67
3	6,62	6	3,90	5	3,16	3	2,54
2	5,91	4	3,83	6	3,12		
2	5,61	3	3,77	3	3,08		
4	5,26	3	3,71	4	3,03		

40. ДЕСМИН

Фотиново, Болгария

(Костов, Филизова, 1961)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	9,100	2	3,4976	1	2,3682	2	1,5939
1	7,824	4	3,4118	1	2,2380	2	1,5551
1	6,321	3	3,2069	1	2,0734	1	1,4982
1	5,4607	7	3,0318	2	2,0397	1	1,4480
1	5,2324	2	2,8005	1	1,8968	1	1,3893
6	4,6702	2	2,7677	2	1,8005	1	1,3064
9	4,0396	2	2,5870	2	1,7677	1	1,2382
3	3,7484	1	2,4851	1	1,6531		

41. БРЮСТЕРИТ

Природный

(XRDC II-106, 1944)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
30	6,81	10	3,02	40	2,089	10	1,514
90	6,15	90	2,885	20	1,933	10	1,491
40	4,98	30	2,667	10	1,866	20	1,485
100	4,53	30	2,549	10	1,824	20	1,386
70	3,87	30	2,442	10	1,771	20	1,359
10	3,71	30	2,309	20	1,728	20	1,324
10	3,48	30	2,243	40	1,642	20	1,302
10	3,35	20	2,191	20	1,595	20	1,272
80	3,21	30	2,103	20	1,542		

VII

ГРУППА ШАБАЗИТА

42. ШАБАЗИТ

Чехословакия

Fe-антикатод, Мп-фильтр, диаметр камеры 57,3 мм

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
9	9,27	5	5,58	10	4,31	3	3,46
3	6,96	4	5,03	3	3,82	2	3,19
2	6,33	1	4,66	5	3,56	1	3,01

Продолжение

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
10	2,92	1	1,909	2	1,584	3	1,341
1	2,78	2	1,865	4	1,557	4	1,327
2	2,71	5	1,809	3	1,517	2	1,310
4	2,60	1	1,775	2	1,483	2	1,284
4	2,49	5	1,728	2	1,448	1	1,267
2	2,29	2	1,689	2	1,421		
3	2,07	2	1,668	3	1,405		
2	2,01	3	1,644	3	1,366		

43. На-ШАБАЗИТ

Искусственный

Fe-антикатод, Мп-фильтр, диаметр камеры 57,3 мм

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
9	9,4	1	4,66	4	3,46	3	2,60
6	6,96	8	4,34	5	3,17	2	2,52
4	5,58	3	3,93	10	2,94	1	2,30
6	5,08	4	3,61	3	2,70	3	2,09

44. К-ШАБАЗИТ

Искусственный (К-G)

(Barrett, Baynham, 1956)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	9,47	срсл	3,11	сл	1,90	сл	1,45
ср	6,90	оос	2,93	ср	1,84	сл	1,44
ср	5,22	сл	2,80	осл	1,75	ср	1,32
с	4,32	с	2,59	с	1,71	сл	1,30
ср	3,97	с	2,29	ср	1,63	ср	1,28
сл	3,70	ср	2,19	ср	1,57	ср	1,23
сл	3,46	ср	2,09	сл	1,48		

Искусственный цеолит D

(Breck, Milton, 1961)

I	d	I	d	I	d	I	d
66	9,42	27	3,98	100	2,94	29	1,81
67	6,89	23	3,89	9	2,69	23	1,73
15	5,54	12	3,60	38	2,61		
62	5,03	39	3,45	16	2,30		
62	4,33	15	3,19	22	2,09		

46. ГМЕЛИНИТ

Патерсон, США

Fe-антикатод, Мп-фильтр, диаметр камеры 57,3 мм

I	d	I	d	I	d	I	d
9	11,8	1	3,32	4	2,59	1	1,871
5	7,74	8	3,17	2	2,30	2	1,829
3	6,96	1	3,14	1	2,18	4	1,799
2	5,99	8	2,98	5	2,07	2	1,784
8	5,03	3	2,89	2	2,05	5	1,719
4	4,55	8	2,85	1	1,956	2	1,689
10	4,09	1	2,76	2	1,938	2	1,668
4	3,46	8	2,68	2	1,904		

47. Na-ЦЕОЛИТ S, СХОДНЫЙ С ГМЕЛИНИТОМ

Искусственный

(Breck, 1962)

I	d	I	d	I	d	I	d
77	11,88	46	4,50	23	3,236	11	2,126
19	7,73	79	4,12	80	2,973	39	2,089
100	7,46	20	3,97	47	2,858	12	1,910
9	5,96	62	3,44	19	2,693	40	1,809
72	5,03	13	3,305	39	2,603	32	1,722

48. ШАБАЗИТ-ГМЕЛИНИТ (СРАСТАНИЯ)

Фанди Бей

(Strunz, 1956)

I	d	I	d	I	d	I	d
7	11,95	1	3,850	4	2,080	<1	1,480
6	9,31	4	3,590	<1	~1,933	4	1,406
4	7,63	4	3,401	<1	1,848	1	1,382
4	6,86	5	3,209	5	1,797	<1	1,356
<1	5,985	8	2,912	4	1,716	4	1,319
4	5,505	5	2,683	1	~1,669	1	1,284
6	5,011	4	2,585	1	1,631	1	1,240
<1	4,575	2	2,495	1	1,590	<1	1,222
5	4,332	2	2,292	1	1,551	2	1,194
5	4,077	<1	~2,201	1	1,510	1	1,166

49. Na-ШАБАЗИТ-ГМЕЛИНИТ

Искусственный

(Сендеров, 1963)

I	d	I	d	I	d	I	d
9ш	11,6	8	3,47	2	1,681	7	1,319
9ш	9,4	6ш	3,21	3	1,660	1	1,298
3	7,53	10ш	2,92	2	1,633	4	1,278
8	6,79	7	2,58	1	1,543	2	1,254
5	5,47	5	2,28	1	1,511	0,5	1,231
8	4,99	7	2,11	1	1,477	7	1,193
1	4,74	3	1,974	1	1,454	3	1,166
10ш	4,28	4	1,898	0,5	1,434	1	1,058
1	3,95	7	1,799	6	1,400	3	1,046
1	3,77	6	1,711	2	1,345	1	1,035

50. Na-ШАБАЗИТ-ГМЕЛИНИТ

Искусственный — разность S

(Barrer et al., 1959a)

I	d	I	d	I	d	I	d
ср	11,8	с	3,431	с	2,595	с	1,716
од	~9,5	оосл	3,280	сл	2,284	ср	1,687
с	6,85	осл	3,167	сл	2,113	ср	1,667
с	5,01	ср	2,970	с	2,083	сл	1,646
срсл	4,46	срсл	2,900	ср	1,901	сл	1,636
срсл	3,962	срсл	2,829	с	1,800		

51. ЛЕВИН

Антрим, Ирландия

(Strunz, 1956)

I	d	I	d	I	d	I	d
4	10,28	1	2,858	4	1,781	2	1,275
7	8,12	8	2,780	1	1,740	1	1,258
1	7,50	<1	2,690	5	1,656	2	1,244
3	6,61	7	2,599	1	1,616	2	1,202
6	5,126	2	2,495	2	1,570	<1	1,183
<1	4,671	3	2,380	3	1,537	1	1,160
6	4,270	2	2,287	2	1,461	1	1,142
8	4,040	2	2,212	3	1,421	1	1,128
4	3,818	3	2,117	2	1,389	<1	1,112
2	3,453	2	2,045	<1	1,365	<1	1,094
1	3,278	1	1,941	2	1,337	1	1,081
7	3,132	1	1,870	<1	1,308	<1	1,077
2	3,048	<1	1,824	2	1,287		

52. ЛЕВИН в сростании с ШАБАЗИТОМ.

(Nowacki et al., 1958)

I	d	I	d	I	d	I	d
ср	10,54	ср	3,474	слср	2,067	слосл	1,470
слср	9,41	ср	3,334	ослсл	1,968	сл	1,422
ср	8,223	ср	3,165	слосл	1,947	слосл	1,405
сред	7,681	ср	3,091	осл	1,896	сл	1,392
ср	6,795	слср	2,942	ослсл	1,814	осл	1,377
сл	6,488	сл	2,860	ср	1,790	слосл	1,345
слсл	5,675	слср	2,718	ослсл	1,755	сл	1,294
ср	5,194	ср	2,623	ср	1,665	слср	1,283
сл	5,059	ср	2,521	сл	1,648	слосл	1,266
ср	4,271	ср	2,393	сл	1,634	сл	1,248
сос	4,096	сред	2,293	слср	1,585	слосл	1,208
ср	3,858	сред	2,226	ослсл	1,551	оосл	1,158
сред	3,604	сред	2,129	слср	1,538	сл	1,145

53. ЭРИОНИТ

Река Нидым

(Белицкий, Букин, 1968)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	11,68	30	4,19	37	2,85	7	1,956
45	6,68	65	3,83	42	2,83	7	1,843
38	5,78	30	3,78	14	2,70	8	1,776
22	5,41	8	3,60	73	2,51	5	1,752
10	4,73	30	3,33	5	2,29	5	1,704
20	4,61	13	3,19	13	2,22		
70	4,37	12	3,13	8	2,13		
20	4,24	70	2,88	10	2,09		

54. На, К-ЭРИОНИТ

Искусственный (Т)

(Breck, Asara, 1960a)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	11,45	56	3,76	8	2,51	5	1,77
4	9,18	1	3,67	13	2,49	2	1,75
13	7,54	30	3,59	2	2,30	3	1,71
54	6,63	2	3,42	6	2,21	9	1,66
2	6,01	16	3,31	5	2,12	5	1,59
6	5,74	12	3,18	3	2,09	1	1,52
2	4,99	18	3,15	2	1,99	2	1,51
8	4,57	11	3,93	2	1,96	3	1,47
45	4,34	38	2,87	8	1,89	1	1,41
3	4,16	45	2,85	2	1,87	3	1,39
2	4,08	11	2,68	4	1,84		
16	3,82	2	2,61	8	1,78		

VIII

ГРУППА ФОЖАЗИТА

55. ФОЖАЗИТ

Кайзерштул

(Breck, Flanigen, 1967)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	14,418	1	5,062	2	3,580	10	2,919
9	8,784	13	4,772	5	3,468	22	2,860
5	7,487	32	4,387	16	3,311	5	2,767
2	7,173	4	3,915	5	3,227		
30	5,695	32	3,779	6	3,205		

56. Na-ФОЖАЗИТ

Искусственный (X, Si/Al=1,25)

(Breck, Flanigen, 1967)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	14,465	9	4,419	1	3,609	9	2,944
18	8,845	1	4,226	1	3,500	19	2,885
12	7,538	4	3,946	8	3,338	8	2,794
18	5,731	21	3,808	1	3,253		
5	4,811	3	3,765	4	3,051		

57. Na-ФОЖАЗИТ

Искусственный (Y, Si/Al=2,00)

(Breck, Flanigen, 1967)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	14,29	23	4,76	4	3,573	16	3,024
29	8,75	35	4,38	9	3,466	21	2,917
24	7,46	12	3,91	37	3,308	48	2,858
44	5,68	47	3,775	8	3,222	20	2,767

58. ПОЛИНГИТ

(Kamb, Oke, 1960)

I	d	I	d	I	d	I	d
1	12,37	3	4,68	9	3,078	6	1,774
1	9,45	4	4,385	8д	2,983	3	1,290
10	8,29	4	4,25	2д	2,851	1	1,286
1	7,86	4	4,08	2	2,789	1	1,253
2	7,14	4	3,875	6	2,725	2	1,181
10	6,88	2	3,694	7	2,615	1	1,168
4	6,21	8	3,582	1	2,574	2д	1,068
5	5,86	1	3,440	2	2,950	2	1,030
5	5,70	8	3,346	1	2,484	1	1,017
3	5,42	9	3,261	1	2,448	2	0,979
5	4,96	2	3,176	3	2,046		
9	4,78	7	3,129	3	2,010		

59. АШКРОФТИН

(Пересчет данных Neumann et al., 1957)

I	d	I	d	I	d	I	d
10	17,1	1	4,00	1	2,64	1	2,02
4	14,1	2	3,82	2	2,56	1	1,983
8	11,9	1	3,69	1	2,54	1	1,936
1	8,48	3	3,67	1	2,46	1	1,899
4	7,55	4	3,54	2	2,43	2	1,837
4	7,06	1	3,51	1	2,39	1	1,800
4	6,04	1	3,39	1	2,33	2	1,754
1	5,62	1	3,18	2	2,27	1	1,741
3	5,38	6	3,08	2	2,20	1	1,721
1	4,67	1	3,04	1	2,18	3	1,702
1	4,58	1	3,00	1	2,13	1	1,685
2	4,37	3	2,95	1	2,10	1	1,657
2	4,21	3	2,82	1	2,07		
2	4,12	6	2,68	2	2,05		

60. Na-A

(Milton, 1959a)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	12,29	16	3,417	4	2,464	9	2,053
69	8,71	47	3,293	3	2,371	7	1,924
35	7,11	55	3,987	7	2,289	4	1,901
25	5,51	9	2,904	3	2,249	2	1,858
2	5,03	12	2,754	7	2,177	3	1,837
6	4,36	4	2,688	10	2,144	2	1,759
36	4,107	22	2,626	3	2,113	13	1,743
53	3,714	5	2,515	4	2,083		

61. ZK-4

(Kerr, Kokotailo, 1961)

I	d	I	d	I	d	I	d
100	12,07	23	5,422	59	3,662	60	2,950
71	8,57	11	4,275	33	3,390	14	2,862
50	7,025	48	4,062	64	3,244	8	2,727

Продолжение

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
4	2,661	1	2,061	4	1,669	1	1,45
13	2,593	4	2,033	1	1,653	1	1,415
2	2,481	2	1,904	1	1,611	1	1,405
1	2,435	1	1,881	1	1,595	1	1,385
2	2,341	1	1,835	2	1,579	1	1,349
2	2,225	1	1,813	1	1,558	1	1,345
2	2,162	1	1,751	1	1,516		
1	2,120	1	1,731	1	1,501		
1	2,080	4	1,718	1	1,465		

62. ZK-5

(Kerr, 1963)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
18	13,3	22	3,98	9	2,75	1	2,14
100	9,41	18	3,81	11	2,64	3	2,06
6	6,62	6	3,66	2	2,59	2	2,04
41	5,93	13	3,41	9	2,54	3	2,02
48	5,41	35	3,21	3	2,45	0,5	1,97
2	5,03	28	3,02	1	2,37	2	1,93
6	4,69	21	2,94	2	2,30	2	1,89
50	4,41	2	2,88	3	2,20	5	1,83
34	4,19	26	2,81	2	2,17	5	1,79

63. ЦЕОЛИТ L

(Breck, Flanigen, 1967)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
100	15,8	13	4,39	14	3,26	8	2,62
14	7,89	13	4,33	34	3,17	8	2,53
15	7,49	30	3,91	22	3,07	9	2,45
25	5,98	13	3,78	15	3,02	11	2,42
11	5,75	19	3,66	23	2,91	11	2,19
32	4,57	23	3,48	19	2,65		

64. ГИДРОСОДАЛИТ

Искусственный — цеолит Ж

(Жданов и др., 1964)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
с	6,28	ос	2,81	ср	1,89	ср	1,48
осл	5,12	ос	2,56	ср	1,81	ср	1,44
сл	4,44	ср	2,37	с	1,74	осл	1,40
сл	3,97	осл	2,22	сл	1,62	ср	1,37
ос	3,63	с	2,09	ос	1,57		
ср	3,14	сл	1,98	с	1,52		

IX

ЦЕОЛИТЫ НЕИЗВЕСТНОЙ СТРУКТУРЫ

65. К-Н

(Milton, 1961c)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
64	13,4	11	6,02	8	4,41	17	3,72
100	11,6	38	5,27	16	4,31	16	3,36
24	9,50	8	4,74	23	4,19	18	3,26
62	6,86	9	4,46	48	3,95		

66. К-1

(Жданов, Овсянн, 1964)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ос	13,26	сл	4,16	с	2,99	сл	2,21
ос	11,60	сл	3,90	с	2,91	сл	2,07
сл	6,72	ср	3,70	ср	2,66	осл	1,84
сл	6,00	сл	3,36	сл	2,53	сл	1,72
сл	5,80	сл	3,23	сл	2,31	осл	1,66
осл	4,43	ср	3,12	сл	2,28		

67. ЦЕОЛИТ Q

(Breck, Acara, 1961a)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
52	13,4	11	4,39	22	3,13	9*	2,32
100	11,6	20	4,17	50	3,00	2*	2,28
4	6,96	15	3,70	24	2,91	7*	2,20
20	6,70	13	3,67	24	2,66	7*	2,14
17	5,98	15	3,35	7	2,62	9	2,09
4*	5,79	22	3,25	9	2,53		
7	4,74	15*	3,22	7*	2,48		

* Линии, которые, возможно, принадлежат примеси.

68. ЦЕОЛИТ M

(Breck, Acara, 1961b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
18	7,02	3	3,98	15	2,83	14	2,12
6	6,55	6	3,50	27	2,60		
8	4,50	100	3,10	5	2,26		
21	4,25	16	2,98	5	2,23		

69. ЦЕОЛИТ J

(Breck, Acara, 1961c)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
54	6,86	41	3,00	8	2,30	12	1,79
11	5,57	36	2,97	14	2,19	8	1,72
32	4,77	100	2,89	6	2,15	6	1,72
16	4,72	61	2,87	4	2,09	4	1,70
15	4,27	14	2,68	6	2,04	6	1,68
51	4,00	20	2,66	6	2,00	11	1,65
46	3,23	25	2,64	11	1,95	6	1,63
4	3,18	11	2,61	11	1,91		
93	3,13	23	2,58	7	1,86		
40	3,04	14	2,33	7	1,83		

70. ЦЕОЛИТ F

(Milton, 1961a)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
100	6,95	56	3,09	8	2,25	5	1,64
11	6,51	72	2,96	6	1,74		
21	3,48	39	2,81	6	1,69		

71. ЦЕОЛИТ K-F

(Barrer, Baunham, 1956)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ос	7,45	ср	3,29	срсл	2,35	ср	1,74
осл	4,78	ос	3,09	сл	2,20	срсл	1,68
ср	3,98	с	2,97	ср	2,11	ср	1,59
ср	3,47	ос	2,82	ср	1,85	ср	1,56

72. Rb-ЦЕОЛИТ-D

(Barrer, McCallum, 1953)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	7,95	с	3,110	осл	1,902	осл	1,586
ср	3,715	с	2,965	срсл	1,794	осл	1,549
осл	3,488	осл	2,418	осл	1,745		
ос	3,258	сл	2,354	осл	1,634		

73. Li-ЦЕОЛИТ

(Haden, Dzierzanowski, 1964)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
100	7,02	11	3,67	97	3,09	61	2,82
30	4,79	19	3,28	42	2,97	19	2,47
14	3,93						

74. ЦЕОЛИТ E

(Breck, Acara, 1960b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
100	9,53	12	3,46	23	2,86	5	1,67
16	7,13	4	3,41	7	2,63	3	1,62
8	5,47	5	3,34	8	2,30	3	1,48
18	4,23	14	3,14	9	2,23		
6	3,86	10	3,08	4	1,89		
4	3,54	18	3,00	4	1,88		

75. Li-ЦЕОЛИТ A

(Barrer, White, 1951)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ос	6,42	с	2,490	осл	1,868	сред	1,405
сред	5,21	сл	2,392	ср	1,754	осл	1,371
ос	4,29	ср	2,326	сред	1,725	осл	1,348
сред	4,06	осл	2,243	сл	1,556	осл	1,327
сред	3,27	сред	2,173	сред	1,524	осл	1,300
ос	3,15	сл	2,042	ср	1,474	сл	1,270
ос	3,03	сред	1,952	осл	1,445		

76. Li-ЦЕОЛИТ H

(Barrer, White, 1951)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
ср	9,84	осл	4,55	сред	3,40	ср	2,52
сред	8,39	с	4,27	сред	3,32	оосл	2,38
сл	8,10	осл	3,97	осл	3,08	осл	2,02
ср	6,68	сл	3,78	сл	2,97	сл	1,87
сл	5,33	сред	3,58	сл	2,80		
ср	4,88	сл	3,49	сл	2,66		

77. Ва-ЦЕОЛИТ G

(Barrer, Marshall, 1964b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
с	16,15	осл	3,75	сред	2,635	осл	1,745
оосл	9,35	ср	3,49	сл	2,502	сл	1,714
оосл	8,10	ср	3,32	сред	2,447	осл	1,593
ср	7,53	ср	3,23	осл	2,390	осл	1,553
сред	6,83	ср	3,19	оосл	2,294	сл	1,539
осл	5,85	с	3,08	ср	2,224	осл	1,441
сл	5,38	с	2,92	ср	2,203	осл	1,430
сл	4,85	осл	2,874	сл	2,187	осл	1,345
сл	4,72	осл	2,817	ср	1,874		
ос	3,95	осл	2,753	сл	1,800		
сл	3,84	с	2,690	сл	1,790		

78. Ва-ЦЕОЛИТ J

(Barrer, Marshall, 1964b)

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
с	11,39	сл	4,08	ср	2,88	осл	2,189
осл	10,53	ср	4,02	сл	2,82	осл	2,169
сл	10,22	ср	3,97	сл	2,797	оосл	2,125
ср	7,39	ср	3,91	ср	2,709	оосл	2,107
сл	7,04	ср	3,81	ср	2,664	осл	2,028
ср	6,23	сл	3,70	осл	2,636	осл	1,987
осл	6,08	ср	3,56	сл	2,605	осл	1,953
ср	5,84	с	3,51	ср	2,455	ср	1,847
сред	5,73	с	3,45	ср	2,419	сл	1,819
осл	5,63	сл	3,28	ср	2,370	сл	1,794
ср	4,79	сл	3,20	сл	2,334	осл	1,775
с	4,58	сл	3,16	осл	2,307	ср	1,708
с	4,52	сл	3,12	осл	2,287	сред	1,670
осл	4,30	ср	2,98	ср	2,262	сл	1,632
сл	4,19	сл	2,92	осл	2,213	сл	1,596

(Barrer, Marshall, 1964b)

I	d	I	d	I	d	I	d
срс	10,59	срс	3,53	срсл	2,613	сл	1,801
срсл	7,39	ср	3,49	сл	2,553	сл	1,760
сл	6,87	сл	3,45	ср	2,493	сл	1,730
срс	6,07	осл	3,34	сл	2,469	осл	1,694
срс	5,58	срсл	3,29	сл	2,433	осл	1,650
сл	5,29	с	3,16	сл	2,336	осл	1,559
сл	5,08	сл	3,06	ср	2,301	сл	1,539
ср	4,72	срс	3,03	осл	2,234	осл	1,525
срс	4,59	ср	2,94	сл	2,206	осл	1,509
срс	4,30	осл	2,88	сл	2,117	сл	1,286
срс	4,21	срсл	2,79	сл	1,965	осл	1,271
сл	3,89	ср	2,72	сл	1,919		
осл	3,67	сл	2,648	ср	1,846		

80. Ва-ЦЕОЛИТ

Характерные отражения для $d=3,0-2,9$, $2,8-2,7$, $\sim 2,6$ (Barrer, 1948a).

81. ЦЕОЛИТ БЭТА

Наиболее интенсивные линии для $d=11,8-11,5$, $4,25$, $4,16$, $3,97$, $3,02$ (Wadlinger et al., 1967).

ЛИТЕРАТУРА

- Авдеева Т. И., Новолодская А. А.* Сравнительная характеристика гидроалюмо-силикатов натрия и калия, образующихся в условиях обескремнивания алюминатных растворов.— Ж. прикл. химии, т. 39, № 2, 1966.
- Авдусин П. П.* Петрографические коррелятивы меловых и юрских пород юго-западной части Урало-Эмбинского района.— Нефт. хоз-во, № 2, 1938.
- Агуреева Н. В.* Особенности строения и цеолитовой минерализации шаровых лав среднего течения р. Нижней Тунгуски.— Сб.: Водные вулканич. стекла и поствулканич. минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Амиров С. Т., Илюхин В. В., Белов Н. В.* Кристаллическая структура Са-цеолита—ломонтита (леонгардита).— Докл. АН СССР, т. 174, № 3, 1967.
- Амиров С. Т., Мамедов Х. С.* О возможных трехмерных конденсатах волластонитовых цепочек (W-каркасы).— Азербайдж. хим. ж., № 2, 1965.
- Амиров С. Т., Мамедов Х. С.* Некоторые вопросы кристаллохимии цеолитов.— Геохимия, № 11, 1968.
- Андрусенко Н. И.* Геолого-генетические особенности формирования месторождений исландского шпата в интрузивных траппах Сибирской платформы.— Дисс. М., ВНИИСИМС, 1965.
- Андрусенко Н. И.* Термометрия и химизм во жидким включениям в авальциме.— Сб.: Исследования минералообразующих растворов.— Труды ВНИИСИМС, т. 9, 1966.
- Андрусенко Н. И., Киевленко Е. Я.* Жидкие включения в исландском шпате.— Там же, 1966.
- Андрусенко Н. И., Васильева М. С.* О жидких включениях в апофиллите.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 22, вып. 4, 1968.
- Андрусенко Н. И., Москалюк А. А.* Опыты по гидротермальной обработке долеритов в связи с вопросами генезиса месторождений исландского шпата.— Геохимия, № 9, 1966.
- Баженов В. И.* О цеолитизации вмещающих пород в контакте с золоторудными кварцевыми жилами в Саралинском рудном поле.— Записки Вост.-Сиб. отд. Всес. Мин. об-ва, вып. 4, 1962.
- Баженов А. И.* Цеолиты из гидротермалитов Белокурихинского гранитного массива (Горный Алтай).— Труды Томск. отд. МОИП, вып. 3, 1965.
- Барabanов В. Ф.* Стеллерит из Букукинского месторождения.— Докл. АН СССР, т. 100, № 1, 1955.
- Батиашвили Т. В., Геахария Г. В.* О первой находке эрионита в Грузии.— Докл. АН СССР, т. 179, № 2, 1968.
- Гезруков П. Л.* О распространении и скорости накопления в Охотском море кремнистых осадков.— Докл. АН СССР, т. 103, № 3, 1955.
- Геленккая И. М., Дубинин М. М., Криштофори И. И.* Образование и свойства водородной формы морденита. Сообщ. 1. Исследование получения водородной формы синтетического морденита, сопутствующего ему процесса деалюминирования и ионообменных свойств морденита.— Изв. АН СССР, серия химич., № 10, 1967.

- Белицкий И. А.* Сорбция паров воды природными цеолитами.— VIII Всес. совещ. по эксперим. и технич. минер. и петрогр. Тезисы докладов. Новосибирск, 1968.
- Белицкий И. А., Букин Г. В.* Первая находка эрионита в СССР.— Докл. АН СССР, т. 178, № 1, 1968.
- Белицкий И. А., Букин Г. В., Габуда С. П., Михайлов Г. М.* Исследование ломонтита методом ядерного магнитного резонанса.— Докл. АН СССР, т. 159, № 5, 1964.
- Белицкий И. А., Букин Г. В., Зюзин Н. И.* Рентгенографическое изучение ломонтита при обезвоживании.— Геол. и геофиз., № 4, 1966.
- Белов Н. В.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. Изд-во АН СССР, 1961.
- Белякин Д. С., Петров В. П.* Петрография Грузии. Изд-во АН СССР, 1945.
- Бердичевская М. Е.* Некоторые новообразования в нижнемезозойском комплексе юго-западной части Вилуйского района.— Труды ГИН АН СССР, № 5, 1956.
- Бёрч Ф., Ле-Комт П.* Диаграмма температура — давление для состава альбита.— Сб.: Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии. ИЛ, 1963.
- Богданова В. И., Белицкий И. А.* Устойчивость природных цеолитов в соляной кислоте.— Геол. и геофиз., № 4, 1968.
- Болдырева А. М.* Аутигенный анальцит верхнепермских отложений Чкаловской области.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 82, вып. 4, 1953.
- Бруевич С. В.* К геохимии кремния в море.— Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1953.
- Букин В. И., Макаров Е. С.* Кристаллическая структура гидросодалита по данным нейтронной дифракции.— Геохимия, № 1, 1967.
- Бурьянова Е. З.* Аутигенный ломонтит из среднедевонских песчаников Тувы.— Информ. сб. ВСЕГЕИ, № 3, 1956.
- Бурьянова Е. З.* Анальцит и цеолитсодержащие осадочные породы Тувы.— Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1960.
- Бурьянова Е. З., Богданов В. В.* Закономерности распределения аутигенных цеолитов — ломонтита и гейландита — в осадочных породах Тарбагатайского месторождения угля.— Литология и полезн. ископ., № 2, 1967.
- Бутузова Г. Ю.* К познанию цеолитов гейландитовой группы. Цеолит из палеогеновых отложений юга СССР.— Литология и полезн. ископ., № 4, 1964а.
- Бутузова Г. Ю.* К познанию цеолитов гейландитовой группы (Некоторые вопросы генезиса).— Литология и полезн. ископ., № 5, 1964б.
- Бушинский Г. И.* Морденит в морских отложениях юры, мела и палеогена.— Докл. АН СССР, т. 73, № 6, 1950.
- Васильев В. С.* Морденит в мезо-кайнозойских отложениях нижнего Поволжья и западного Казахстана.— Докл. АН СССР, т. 95, № 1, 1954.
- Васильев В. С., Колбин М. Е., Краснова В. Н.* Цеолиты в мезозойских и кайнозойских отложениях Пензенской области.— Докл. АН СССР, т. 111, № 2, 1956.
- Вернадский В. И.* Алюмо- и феррикремневые ангидриды. Избр. соч., т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.
- Вернадский В. И., Курбатов С. М.* Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Из лекций в Моск. ун-те В. И. Вернадского, 1910—1912. Изд. 5-е, перераб. и привед. к новому уровню знаний проф. С. М. Курбатовым и акад. В. И. Вернадским. ОНТИ, 1937.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптическая минералогия. ИЛ, 1953.
- Вишневская Т. Н.* Десмин и гейландит из мезозоя восточной части Западно-Сибирской низменности.— Информ. бюлл. Ин-та геол. Арктики, № 23, 1961.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М.* Ловозерский щелочной массив. Изд-во АН СССР, 1959.
- Волков В. П.* Породы II интрузивной фазы.— В кн.: Герасимовский В. И., Волков В. П., Козарко Л. Н., Поляков А. И., Сапрыкина Т. В., Балашов Ю. А. Геохимия Ловозерского щелочного массива. Изд-во «Наука», 1966.
- Волянок Н. Я.* Гейландит из скарновой зоны Булуктайского рудного поля.— Запiski Вост.-Сиб. отд. Всес. Мин. об-ва, вып. 2, 1960.
- Вукалович М. П.* Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. Изд-во «Энергия», 1965.
- Габуда С. П.* Подвижность и форма связи молекул воды в цеолитах.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Габуда С. П., Михайлов Г. М.* Исследование реориентации и диффузии молекул воды в цеолитах методом ЯМР.— Сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Атомиздат, 1967.
- Гаверусевич Б. О.* Про цеоліти пегматитів Українського кристалічного масиву.— Наукові зап. (Київськ. ун.), т. 18, в. 6, збірник геол. фак., № 8, 1959.
- Гаррелс Р. М., Крайт Ч. Л.* Растворы, минералы, равновесия. Изд-во «Мир», 1968.
- Гвахария Г. В.* К кристаллографии натролита из Красного моста.— Изв. Груз. политехн. ин-та, т. 1, вып. 1, 1929.
- Гвахария Г. В.* Цеолиты Грузии. Изд-во АН СССР, Тбилиси, 1951.
- Гвахария Г. В.* Некоторые вопросы минералогии гидротермальных образований Грузии.— Труды ГИН АН СССР, серия геол., т. 7, 1953.
- Герасимов А. П.* Тешениты с р. Иоры.— Труды Главн. геол.-разв. управл., вып. 29, 1931.
- Глинка К. Д.* Исследования в области процессов выветривания.— Труды Имп. СПб общ. естествоиспыт., т. 34, вып. 5. Пб., 1906.
- Гогшвили В. Г., Хундадзе А. Г., Амирханова Н. Г.* Синтез минералов из кислых вулканических стекол в гидротермальных условиях.— Геохимия, № 4, 1968.
- Дана Э. С.* Описательная минералогия.— ОНТИ НКТП СССР, 1937.
- Двоценидзе Г. С.* Домоценовый эффузивный вулканизм Грузии. Изд-во АН СССР, Тбилиси, 1948.
- Двоценидзе Г. С.* Влияние вулканизма на образование осадков. Изд-во «Недра», 1965.
- Двоценидзе Г. С., Схиртладзе Н. И.* Анальцитимый горизонт в угленосной свите Кутаисско-Гелатского района.— Сб.: Вопросы петрогр. и минералогии, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1953.
- Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы, т. 4. Каркасные силикаты. Изд-во «Мир», 1966.
- Дорфман М. Д.* Геохимические особенности процессов выветривания в нефелиновых сиенитах Хибинских тундр.— Геохимия, № 5, 1958.
- Дубинин М. М., Жуковская Е. Г., Лукьянович В. М., Мурдмаа К. А., Полстянов Е. Ф., Сендеров Э. Э.* Адсорбционные объемы синтетических морденитов.— Изв. АН СССР, серия химич., № 8, 1965.
- Еникеев М. Р.* Цеолиты из Чаткала.— Труды Среднеаз. ун-та, геол. науки, т. 30, кн. 3, 1952.
- Еремеев В. В.* Цеолиты бассейна р. Тэтэрэ (бассейн р. Подкаменной Тунгуски).— Сб.: Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Ермоленко Н. Ф., Левина С. А., Пансевич-Коляда Л. В.* Синтез цеолитов с изоморфно-замещенным хромом, их состав, структура и сорбционные свойства.— Докл. АН СССР, т. 8, № 6, 1964.
- Ермоленко Н. Ф., Пансевич-Коляда Л. В.* Исследование возможности получения цеолитов с изоморфным замещением хромом.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Ермолова Е. П.* Анальцит и морденит в олигоценых и миоценовых отложениях Западного Закавказья.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 7, 1955.

- Ефимов А. Ф., Ганзев А. А., Катаева З. Т.* О находках Sg-томсонита в СССР.— Докл. АН СССР, т. 169, № 5, 1966.
- Жданов С. П.* Результаты и перспективы исследований в области синтеза цеолитов.— Изв. АН СССР, серия химич., № 6, 1965.
- Жданов С. П., Бунтарь Н. Н.* Исследование условий гидротермального синтеза и свойств натриевых цеолитов.— Сб.: Синтетические цеолиты. Изд-во АН СССР, 1962.
- Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н.* Зависимость состава синтетических цеолитов типа фожазита от условий их кристаллизации.— Изв. АН СССР, серия химич., № 11, 1963.
- Жданов С. П., Бунтарь Н. Н., Егорова Е. Н.* К вопросу о структуре и адсорбционных свойствах цеолита Ж.— Докл. АН СССР, т. 154, № 2, 1964.
- Жданов С. П., Егорова Е. Н.* Химия цеолитов. II, Изд-во «Наука», 1968.
- Жданов С. П., Носиков Б. Г.* Условия получения и свойства синтетического эрионита и некоторых других высококремнеземных цеолитов.— Изв. АН СССР, серия химич. н., № 1, 1966.
- Жданов С. П., Овсяня М. Е.* Некоторые калиевые синтетические цеолиты и их свойства.— Докл. АН СССР, т. 157, № 4, 1964.
- Жданов С. П., Самулевич Н. Н., Егорова Е. Н.* Химические аспекты процессов кристаллизации синтетических цеолитов.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Запорожцева А. С.* О региональном распространении ломонтита в меловых отложениях Ленского угленосного бассейна.— Изв. АН СССР, серия геол., № 9, 1960.
- Запорожцева А. С., Вишневская Т. Н., Глушинский П. И.* Цеолиты меловых отложений Севера Якутии.— Литология и полез. ископ., № 2, 1963.
- Ильинская М. Н.* Цеолитизация туфогенных песчаников березовской свиты.— Докл. АН СССР, т. 132, № 1, 1960.
- Исмаил-заде А. Д., Мустафаев Ф. А.* О цеолитах Талыша.— Изв. АН Азерб. ССР, серия геол.-геогр. н., № 5, 1964.
- Йодер Х. С., м.л., Вайр К. Е.* Форма анальцима, существующая при высоком давлении, и изменения свободной энергии реакций с анальцимом при увеличении давления.— Сб.: Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии, II, 1963.
- Казенкина Г. А.* Ломонтит из березовской свиты Тунгуйской впадины (Западное Забайкалье).— Докл. АН СССР, т. 124, № 4, 1959.
- Кальберг Э. А., Левадо Е. П.* Об анальциме и цеолитсодержащих породах Северо-Онежского района и об их роли в бокситообразовании.— Сб.: Кора выветривания, вып. 5. Изд-во АН СССР, 1963.
- Киевленко Е. Я.* О шаровых лавах Сибирской платформы и связанном с ними минералообразовании.— Труды Всес. н.-и. ин-та пьезо-опт. мин. сырья, т. 2, вып. 1, 1958.
- Киевленко Е. Я.* Исландский шпат в трапзах Сибирской платформы. Труды Всес. н.-и. ин-та пьезо-мин. сырья, т. 3, вып. 1, 1959.
- Киров Г., Филизова Л., Магрудчиев Б., Костов И.* Закономерности распределения на цеолитите в полиметаллическом месторождении Маджарово.— Тр. вѣрху геолог. Бѣлг., сер. геох., минер., петрогр., кн. 4, 1963.
- Колбин М. Ф., Пимбургская М. Н.* Анальцим в осадочных породах горы Б. Богдо.— Докл. АН СССР, т. 100, № 1, 1955.
- Копорулин В. И.* О происхождении цеолитового цемента в песчано-гравийных породах угленосной толщи юго-восточной части Иркутского бассейна.— Докл. АН СССР, т. 137, № 1, 1961.
- Копорулин В. И.* Типы вторичных изменений песчано-гравийных пород угленосной толщи Иркутского бассейна и их возможная связь с подземными водами.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1962.
- Коржинский Д. С.* Зависимость активности компонентов от кислотности раствора и последовательность реакций при послемагматических процессах.— Геохимия, № 7, 1956.
- Корыткова Э. Н., Федосеев А. Д.* О дегидратации и структурных деформациях десмина при нагревании.— Изв. АН СССР, серия химич., № 11, 1964.
- Коссовская А. Г.* О формах диагенетического растворения пироксенов из разрезов продуктивной толщи Азербайджана. Докл. АН СССР, т. 79, № 4, 1951.
- Коссовская А. Г., Шутов В. Д.* О корреляции зон регионального эпигенеза и метagenеза в терригенных и вулканогенных породах.— Докл. АН СССР, т. 139, № 3, 1961.
- Костов И.* Вѣрху химизма, номенклатура на отделяне и последовательността на цеолитовите минерали.— Годишник Софийск. ун-т, биол.-геол.-геогр. фак., т. 52, (1957/58), кн. 2, 1959.
- Костов И., Филизова Л.* Цеолитите в България: ломонтит.— Там же, 1959.
- Костов И.* Цеолитите в България: морденит.— Годишник Софийск. ун-т, биол.-геол.-геогр. факт., т. 53 (1958/59), кн. 2, 1960.
- Костов И.* Цеолитите в България: анальцим, хабазит, хармотом.— Годишник Софийск. ун-т, биол.-геол.-геогр. фак., т. 55 (1960/61), кн. 2, 1962.
- Костов И., Магрудчиев Б., Филизова Л., Киров Г. Н.* Цеолитова зоналност вѣв вулканогенния комплекс между Кѣрджали и Асеновград.— Тр. вѣрху геолог. Бѣлг., сер. геох., минер., петрогр., кн. 6, 1966.
- Костов И., Магрудчиев Б., Кунов А.* Разпределение на цеолитовите минерали в Западно Среднегорие.— Изв. Геол. ин-т Бѣлг. АН, сер. геох., минер., петрогр., кн. 16, 1967.
- Костов И., Филизова Л.* Цеолитите в България: десмин и хейландит.— Тр. вѣрху геолог. Бѣлг., сер. геох. и полезн. иск., кн. 2, 1961.
- Лазаренко Э. А., Сливко М. М.* Цеолиты Закарпатья.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 15, 1961.
- Левина С. А., Малашевич Л. Н., Ермоленко Н. Ф.* Синтез кристаллических алюмосиликатов, модифицированных ванадием, и исследование их свойств.— Изв. АН БССР, серия химич. н., № 1, 1965.
- Липкинд Б. А., Хитаров Н. И., Соловьев П. К., Сендеров Э. Э., Бурылов В. А., Капацкинский С. В., Фалина А. С.* Производство кислотостойкого цеолита — синтетического морденита на опытно-промышленной установке.— Нефтепереработка и нефтехимия, № 6, 1967.
- Лоскутов А. В.* Жидкие и многофазовые включения в натролите.— Материалы по минералогии Кольского п-ва, т. 2, 1962.
- Магрудчиев Б., Филизова Л., Киров Г. Н., Костов И.* Магматизм и цеолитизация в Маджаровското оловно-цинково месторождение.— Тр. вѣрху геолог. Бѣлг., сер. геох., минер., петрогр., кн. 5, 1965.
- Майер А. А., Варшал Б. Г., Мануйлова Н. С., Варламов В. П.* Дегидратация некоторых цеолитов в вакууме и их регидратация в гидротермальных условиях.— Сб. трудов Респ. н.-и. ин-та мест. строит. матер., № 27, 1963.
- Малинин С. Д.* Исследование растворимости углекислоты в воде при малых парциальных давлениях в условиях повышенных температур.— VIII Всесоюз. совещ. по экспер. и техн. минер. и петрогр., тезисы докл. Новосибирск, 1968.
- Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. Изд-во, «Наука», 1968.
- Маршак Ф.* Исследование рН суспензий минералов.— Коллоидн. ж., т. 12, № 1, 1950.
- Минералы, т. 2, вып. 2. Простые окислы. Изд-во «Наука», 1965.
- Мирский Я. В., Дорогощинский А. З., Злотченко В. Н., Мегедь Н. Ф.* Синтетические цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии.— ЦНИИТЭнефтехим., М., 1967.

- Мирский Я. В., Митрофанов М. Г., Понков Б. М., Болотов Л. Т., Ручко Л. В. Синтез и производство цеолитов типов А и X.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Гос. н.-техн. изд-во лит-ры по геол. и охране недр. Москва, 1957.
- Мнацаканян А. X. Цеолитизация верхнемеловых вулканических пород в северной части Армянской ССР.— Изв. АН Арм.ССР, Науки о Земле, т. 18, № 5, 1965.
- Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. Изд-во АН СССР, 1963.
- Наседкин В. В., Наседкина В. X. Сравнительная характеристика образцов природного и синтетического морденитов.— Сб.: Водные вулканич. стекла и поствулканич. минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Наседкина В. X., Наседкин В. В. Термооптическое исследование десмина.— Сб.: Водные вулканические стекла и поствулканические минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Наузов В. Б., Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декристаллизации газовой-жидких включений.— Докл. АН СССР, т. 171, № 1, 1966.
- Неймак И. Е., Пионтовская М. А., Растрененко А. И., Шамено Г. С., Ильин В. Г., Еременко А. М., Антоновская С. Н. Синтез и основные свойства различных ионообменных и изоморфнозамещающих форм цеолитов.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма.— Гостеолтехиздат, М., 1961.
- Николина В. Я., Кныш Л. И., Соколова Н. А. Получение синтетического эрионита и некоторые его свойства.— Изв. АН БССР, серия химич. н., № 1, 1966.
- Овсепян М. Е., Жданов С. П. Получение калиевых и смешанных натриево-калиевых цеолитов.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Осипова Г. Н. Анальцит — скаполитовые фации реки Северной.— Сб.: Геол. и петрогр. интрузивных траппов Сиб. платформы. Изд-во «Наука», 1966.
- Остапенко Г. Т. О влиянии литостатического давления на метаморфические реакции дегидратации и декarbonитизации.— Геохимия, № 11, 1968.
- Панеш В. И., Наседкина В. X., Наседкин В. В. Минералого-петрографическая характеристика и особенности дегидратации минералов группы цеолитов.— Сб.: Водные вулканич. стекла и поствулканич. минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Перегрест Г. Л., Халяпина О. Б., Азметов С. Ф., Пономарев В. Д. О твердофазовых превращениях, протекающих во времени в системе $K_2O - Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при температуре $90^\circ C$.— Изв. АН Каз. ССР, серия химич., т. 15, № 3, 1965.
- Петров В. П. Жильные породы Аджаристана.— Материалы по геол. и петрогр. Грузии, вып. 1. Тр. СОПС АН СССР, серия Закавказ., вып. 14, 1935.
- Петров В. П. Вулканическое стекло и цеолитообразование.— Сб.: Водные вулканич. стекла и поствулканич. минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Пигузова Л. И. Об основных свойствах и применении некоторых высококремнистых природных цеолитов типа молекулярных сит.— Сб.: Природные сорбенты. Изд-во «Наука», 1967.
- Пигузова Л. И., Беззубова И. М., Витухина А. С., Дмитриева В. Ф., Красный Э. В. Об условиях синтеза и свойствах кислотостойкого эрионита.— Изв. АН БССР, серия химич. н., № 1, 1966.
- Пигузова Л. И., Витухина А. С., Дмитриева В. Ф. Особенности синтеза цеолита структуры типа фожазита в условиях лаборатории и опытной установки.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965.
- Пийп В. И. Термальные ключи Камчатки. Изд-во АН СССР, 1937.
- Победимская Е. А., Белов Н. В. О кристаллической структуре морденита (птилолита) $Na_8Al_5Si_4O_{96} \cdot 24H_2O = 8NaAlSi_5O_{12} \cdot 3H_2O$.— Кристаллография, т. 8, № 6, 1963.
- Попов А. А. К характеристике процесса взаимодействия полевых шпатов с водой в динамических условиях.— Сб.: Эксперим. исслед. в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, 1962.
- Ренгартен Н. В. Аутигенный анальцит в песчаниках Казанского яруса Кировской области.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 69, № 1, серия 2, 1940.
- Ренгартен Н. В. Цеолит из группы морденита в верхнемеловых и палеогеновых морских отложениях восточного склона Урала.— Докл. АН СССР, т. 48, № 8, 1945.
- Ренгартен Н. В. Ломонит и анальцит из нижнеюрских отложений на Северном Кавказе.— Докл. АН СССР, т. 70, № 3, 1950.
- Робертсон Е. К., Берч Ф., Мак-Дональд Г. Дж. Ф. Экспериментальное определение области стабильности жадеита при давлениях до 25 000 бар.— Сб.: Вопросы теоретич. и эксперим. петрологии. ИЛ, 1963.
- Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. ИЛ, 1963.
- Рожкова Е. В., Ершова К. С., Андрусенко Н. И. О воде в цеолитах.— Мин. сырье, вып. 6, 1962.
- Рыженко Б. Н. Определение констант диссоциации угольной кислоты и расчет степени гидролиза CO_3^{2-} ионов в растворах карбонатов и бикарбонатов при повышенных температурах.— Геохимия, № 2, 1963а.
- Рыженко Б. Н. Физико-химические данные по системе $Me_2CO_3 - MeHCO_3 - CO_2 - H_2O$ и некоторые приложения к гидротермальному процессу.— Геохимия, № 5, 1963б.
- Рыженко Б. Н., Хитаров Н. И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах.— Геохимия, № 8, 1968.
- Сажин В. С., Денисевич В. Е., Волковская А. И., Оболончик Н. В. О составе гидроалюмосиликатов натрия, образующихся в системе $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$.— Ж. прикл. химии, т. 40, № 4, 1967.
- Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд-во АН СССР, 1957.
- Свяжин Н. В. Два цеолита из Мочалина Лога (в южной оконечности Вишневогорского щелочного массива).— Труды Свердловск. горного ин-та, т. 37, 1960.
- Сендеров Э. Э. Взаимодействие роговой обманки с водными растворами в условиях повышенных температур и давлений.— Сб.: Эксперим. исслед. в области глубинных процессов. Изд-во АН СССР, 1962.
- Сендеров Э. Э. Изучение кристаллизации морденита в гидротермальных условиях.— Геохимия, № 9, 1963.
- Сендеров Э. Э. Особенности условий образования цеолитов.— Сб.: Геохимич. исслед. в области повышенных температур и давлений. Изд-во «Наука», 1965а.
- Сендеров Э. Э. О зависимости отношений SiO_2/Al_2O_3 в фазах переменного состава от щелочности минералообразующего раствора.— Сб.: Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Изд-во «Наука», 1965б.
- Сендеров Э. Э. О валовом коэффициенте активности компонента в гидротермальном растворе.— Геохимия, № 6, 1966.
- Сендеров Э. Э. Экспериментальное изучение кристаллизации натриевых цеолитов в гидротермальных условиях.— Геохимия, № 1, 1968.
- Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Условия образования натролита.— Геохимия, № 12, 1966.
- Сендеров Э. Э., Шишакова Т. Н. Структурные изменения синтетических натриевых цеолитов шабазит-гмелинитовой группы.— Изв. АН СССР, серия химич., № 1, 1967.
- Сендеров Э. Э., Юхневич Г. В. К вопросу о превращениях натролита в гидротермальных условиях.— Геохимия, № 11, 1964.

- Сендеров Э. Э., Юхневич Г. В., Габуда С. П. Исследование водородной и других катионообменных форм морденита.— Сб.: Радиоспектроскопия твердого тела. Атомиздат, 1967.
- Симонов А. И. Десмин — Desmine.— Кн.: Минералы Ильменского заповедника. 1949.
- Смирнов Н. Н. О породообразующих пироксенах и цеолитах горы Цхра-Цхаро в Закавказье.— Сб.: Мин. ин-та Моск. ун-та, 1924.
- Соболев В. С. О давлении при процессах метаморфизма.— Сб.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, т. 1. Изд-во АН СССР, 1961.
- Соколова Л. А. Шабазит (факолит) из Баженовского месторождения хризотил-асбеста.— Сб.: Водные вулканич. стекла и поствулканич. минералы. Изд-во «Наука», 1967.
- Сумин Н. Г. О ломонтите из Дашкесана.— Труды Мин. музея АН СССР, вып. 7, 1955.
- Сэки И., Харамура Х. О химическом составе югаваралита.— J. Japan Assoc. Min. Petr. and Econ. Geol., v. 56, № 3, 1966. (Реф. журн. Геол., № 7-B239, 1967).
- Талдыкина С. И. Стеллерит из месторождения Савинское № 5, Восточное Забайкалье.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 87, вып. 1, 1958.
- Тарновский Г. Н. Гейландит из пегматитов.— Записки Вост.-Сиб. отдел. Всес. Мин. об-ва, вып. 1, 1959.
- Твалрелидзе А. А. К минералогии Батумского края.— Сб. в честь В. И. Вернадского, 1914.
- Тейлор В. Природа алюмосиликатных основных («вязанных») структур и их свойства.— Сб.: Основные идеи геохимии, вып. 3, ОНТИ, 1937.
- Уайт Д. Термальные источники и эпitherмальные месторождения.— Сб.: Проблемы рудных месторожд. ИЛ, 1958.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж. Метаморфические реакции и метаморфические фации. ИЛ, 1962.
- Ферман А. Е. Цеолиты России и их минералогия. Избр. труды, т. 1. Изд-во АН СССР, 1952.
- Хитаров Н. И. Экспериментальная характеристика устойчивости кварца и миграции кремнезема в гидротермальных условиях.— Труды 4-го совещ. по эксперим. минер. и петрогр., вып. 2. Изд-во АН СССР, 1953.
- Хитаров Н. И. Химическая природа растворов, возникающих в результате взаимодействия воды с горными породами при повышенных температурах и давлениях.— Геохимия, № 6, 1957.
- Хитаров Н. И. О взаимодействии олигоклаза с водой в условиях повышенных температур и давлений.— Труды V совещ. по эксперим. и технич. минер. и петрогр. Изд-во АН СССР, 1958.
- Хитаров Н. И., Липкинд Б. А., Бурялов В. А., Соловьев П. К., Сендеров Э. Э., Фалина А. С. Способ получения синтетических цеолитов.— Авт. свидетельство СССР, № 202078, 1967.
- Ходаковский И. Л., Рыженко Б. Н., Наумов Г. Б. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах).— Геохимия, № 12, 1968.
- Цицишвили Г. В., Крупеникова А. Ю., Андроникосвили Т. Г., Геджадзе Ц. А. Образование цеолитов типа филлипсита при кристаллизации природных алюмосиликатов.— Изв. АН СССР, Неорг. материалы, т. 2, № 7, 1966.
- Чирвинский П. П., Орлов Н. А. Цеолиты Кара-Дага в Крыму.— Ежегодн. по геолог. и минер. России, т. 15, вып. 4—5, 1913.
- Чистяков В. К. О ломонтите из контактовометасоматических месторождений Горной Шории.— Труды Томск. ун-та, т. 164, 1963.
- Шапкина В. П. Цеолиты из базальтов Вольни.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 12, 1958.
- Шварцман Б. Х., Белецкий М. С., Волкова Н. С., Леоненкова Т. А. О составе алюмосиликатов натрия и калия, выделяющихся в процессе очистки алюминатно-щелочных растворов от соединений кремния.— Ж. прикл. химии, т. 36, № 10, 1963.
- Шкабара М. Н. К цеолитам Крыма.— Докл. АН СССР, т. 26, № 7, 1940а.
- Шкабара М. Н. Новые данные по цеолитам Крыма.— Труды Ин-та геол. наук, вып. 31, мин.-геохим. серия, № 6, 1940б.
- Шкабара М. Н. Цеолиты Мамско-Витимского слюдоносного района.— Докл. АН СССР, т. 32, № 6, 1941.
- Шкабара М. Н. К минералогии десмина и молибденита из Среднего Урала.— Докл. АН СССР, т. 69, № 3, 1949.
- Шкабара М. Н. Минералогия Крымских и некоторых Кавказских месторождений цеолитов.— Дисс., ВНИИОМШС, Харьков, 1951.
- Шкабара М. Н., Штурм Е. А. Цеолиты Нижне-Тунгусского района.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 19, вып. 1, 1940.
- Шуменко С. И. Разновидности аутигенного осадочного гейландита в верхнемеловых отложениях Украины.— Докл. АН СССР, т. 144, № 6, 1962.
- Шуменко С. И., Логвиненко Н. В., Кулеско Г. И. Исследование некоторых гидротермальных и осадочных гейландитов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, № 16, 1962.
- Штрунц Х. Минералогические таблицы. Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по горн. делу, 1962.
- Эллис А. Дж. Геохимия гидротерм вулканических районов.— Сб., посвященный 70-летию акад. А. П. Виноградова: Проблемы геохимии. Изд-во «Наука», 1965.
- Юдин М. И. Жадеитовые и натролитовые породы в гипербазитах хребта Борус (Западный Саян) и их происхождение.— Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1963.
- Юхневич Г. В., Карякин А. В., Хитаров Н. И., Сендеров Э. Э. Сравнительная характеристика некоторых цеолитов методом инфракрасной спектроскопии и форма связи воды в натролите.— Геохимия, № 10, 1961.
- Юхневич Г. В., Сендеров Э. Э. Изучение состояния воды в некоторых цеолитах.— Геохимия, № 1, 1963.
- Янулова М. К. О ломонтите Карагайлинского месторождения в Казахстане.— Записки Всес. Мин. об-ва, ч. 85, вып. 3, 1956.
- Янулова М. К. Минералогия скарново-барито-полиметаллического месторождения Карагайлы. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962.
- Яхонтова Л. К. Ломонтит из Дашкесана.— Вестн. МГУ, вып. 5, № 8, 1950.
- Ames L. L. Synthesis of a clinoptilolite-like zeolite.— Amer. Mineralogist, v. 48, N 11/12, 1963.
- Ames L. L., Sand L. B. Hydrothermal synthesis of wairakite and calcium-mordenite.— Amer. Mineralogist, v. 43, N 5/6, 1958.
- Aumento F. Thermal transformation of stilbite.— Canad. J. Earth Sci., v. 3, N 3, 1966.
- Barany R. Heats and free energies of formation of some hydrated and anhydrous sodium and calcium aluminium silicates.— US Bur. Mines Report No 5900, 1962.
- Barany R., Adamy L. H. Heats of formation of lithium sulfate and fife potassium and lithium-aluminum silicates.— US Bur. Mines Report No 6873, 1966.
- Barrer R. M. Synthesis of a zeolitic mineral with chabazite-like sorptive properties.— J. Chem. Soc., febr., 1948a.
- Barrer R. M. Synthesis and reactions of mordenite.— J. Chem. Soc., december, 1948b.
- Barrer R. M. Ion-exchange and ion-sieve processes in crystalline zeolites.— J. Chem. Soc., sept., 1950.
- Barrer R. M. Mineral synthesis by the hydrothermal technique.— Chemistry in Britain, v. 2, N 9, 1966.
- Barrer R. M., Baynham J. W. Hydrothermal chemistry of silicates. P. VII. Synthetic potassium aluminosilicates.— J. Chem. Soc., august, 1956.

- Barrer R. M., Baynham J. W.* Crystalline zeolite Z and method for preparing same.— US patent 2,972,516, 1961.
- Barrer R. M., Baynham J. W., Bultitude F. W., Meier W. M.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and some gallium and germanium analogues.— J. Chem. Soc., January, 1959a.
- Barrer R. M., Baynham J. W., McCallum N.* Hydrothermal chemistry of silicates. P.V. Compounds structurally related to analcite.— J. Chem. Soc., December, 1953.
- Barrer R. M., Bultitude F. W., Kerr I. S.* Some properties of, and a structural scheme for, the harmotome zeolites.— J. Chem. Soc., April, 1959b.
- Barrer R. M., Denny P. J.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. IX. Nitrogenous aluminosilicates.— J. Chem. Soc., March, 1961a.
- Barrer R. M., Denny P. J.* Hydrothermal chemistry of silicates. P.X. A partial study of the field $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— J. Chem. Soc., March, 1961b.
- Barrer R. M., Kerr I. S.* Intracrystalline channels in levynite and some related zeolites.— Trans. Faraday Soc., v. 55, P. 11, 1959.
- Barrer R. M., Marshall D. J.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. XII. Synthetic strontium aluminosilicates.— J. Chem. Soc., January, 1964a.
- Barrer R. M., Marshall D. J.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. XIII. Synthetic barium aluminosilicates.— J. Chem. Soc., July, 1964b.
- Barrer R. M., Marshall D. J.* Synthetic zeolites related to ferrierite and yugawaralite.— Amer. Mineralogist, v. 50, N 3/4, 1965.
- Barrer R. M., McCallum N.* Intracrystalline water in pollucite.— Nature, v. 167, N 4261, 1951.
- Barrer R. M., McCallum N.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. IV. Rubidium and caesium aluminosilicates.— J. Chem. Soc., December, 1953.
- Barrer R. M., Meier W. M.* Structural and ion sieve properties of synthetic crystalline exchangers.— Trans. Faraday Soc., v. 54, P. 7, 1958.
- Barrer R. M., White E. A. D.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. I. Synthetic lithium aluminosilicates.— J. Chem. Soc., May, 1951.
- Barrer R. M., White E. A. D.* Hydrothermal chemistry of silicates. P. II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates.— J. Chem. Soc., May, 1952.
- Beattie I. R.* The structure of analcite and ion-exchanged forms of analcite.— Acta Cryst., v. 7, P. 4, 1954.
- Bergerhoff G., Baur W. H., Nowacki W.* Über die Kristallstruktur des Faujasites.— Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., H. 9, 1958.
- Bilisoly J. P.* Synthetic crystalline zeolite compositions and preparation thereof.— US patent 3,322,690, 1967.
- Boettcher A. L., Wyllie P. J.* Hydrothermal melting curves in silicate water systems at pressures greater than 10 kilobars.— Nature, v. 216, No 5115, 1967.
- Bonatti S., Gottardi G.* Dati ottici e strutturali sulla dachiardite.— Period. Mineral., A. 29, N 1, 1960.
- Bovensiepen U., Wolf F.* Zeolitic molecular sieves.— BDR patent 1,173,072, 1964. (Chem. Abs., v. 61, 9196a, 1964).
- Breck D. W.* Crystalline zeolite S.— US patent 3,054,675, 1962.
- Breck D. W.* Crystalline molecular sieves.— J. Chem. Education, v. 48, N 12, 1964.
- Breck D. W., Acara N. A.* Crystalline zeolite T.— US patent 2,950,952, 1960a.
- Breck D. W., Acara N. A.* Crystalline zeolite E.— US patent 2,962,355, 1960b.
- Breck D. W., Acara N. A.* Crystalline zeolite Q.— US patent 2,991,151, 1961a.
- Breck D. W., Acara N. A.* Crystalline zeolite M.— US patent 2,995,423, 1961b.
- Breck D. W., Acara N. A.* Crystalline zeolite J.— US patent 3,011,869, 1961c.
- Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M.*, New synthetic crystalline zeolites.— J. Amer. Chem. Soc., v. 78, N 10, 1956.
- Breck D. W., Flanigen E. M.* Synthesis and properties of Union Carbide zeolites L, X and Y.— Proceedings of the conference on molecular sieves in London. London, 1967.
- Breck D. W., Milton R. M.* Metal loading of molecular sieves.— US patent 3,013,982, 1961.
- British Petroleum Co Ltd. Synthetic zeolites.— Neth. appl., 6,506,131, 1965. (Chem. Abstr., v. 65, 1562c, 1966).
- Buchner D. A., Sand L. B.* Synthesis of epistilbite and its phase relationships to other calcium zeolites.— Bull. Amer. Geol. Soc., v. 69, N 12, P. 2 (p. 1543), 1958.
- Burgess P. A., McGeorge W. T.* Zeolite formation in soils.— Science, v. 64, N 1670, 1926.
- Caglioti V.* Richerche sulla composizione chimica della herschelite di Acicastello.— Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli, ser. 3, v. 33 (p. 156). 1927a. (Min. Abstr., v. 4, N 8, 1930).
- Caglioti V.* Richerche su alcuni zeoliti della leucititi dei dintorni di Roma, la gismondite di Capo di Bove e la pseudophillipsite di Acquacetosa.— Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. Napoli, ser. 3, v. 33 (p. 163). 1927b. (Min. Abstr., v. 4, N 8, 1930).
- Campbell A. S., Fyfe W. S.* Analcime — albite equilibria.— Amer. J. Sci., v. 263, N 9, 1965.
- Carr R. M., Fyfe W. S.* Synthesis fields of some aluminium silicates.— Geochim et Cosmochim. Acta, v. 21, N 1/2, 1960.
- Čermáková T., Fiala T., Bauer T.* Natrolit z Hradku v Českém středohoří.— Sb. Vysoké školy chem.— technol. Praze. Mineral., 6 (81—94), 1962. (Peř. ž. геол., N. 1, B168, 1965).
- Chagnon G., Saull V. A.* Synthesis of albite at 210—240° C.— Canad. J. Earth Sci., v. 3, N 2, 1966.
- Ciric J.* Synthetic zeolites: growth of larger single crystals.— Science, v. 155, N 3763, 1967.
- Clark S. P., jr.* Handbook of physical constants.— Geol. Soc. Amer., Inc., NY, 1966.
- Coombs D. S.* Cell size, optical properties and chemical composition of laumontite and leongardite with a note on regional occurrence in New Zealand.— Amer. Mineralogist, v. 7, N 8/10, 1952.
- Coombs D. S.* The nature and alteration of some triassic sediments from Southland, New Zealand.— Trans. Roy. Soc. N.Z., v. 82, N 1, 1954. (Min. Abstr., v. 12, N 9 (p. 482), 1955).
- Coombs D. S.* X-ray observations on wairakite and non-cubic analcime.— Min. Mag., v. 30, N 230, 1955.
- Coombs D. S.* Zeolitized tuffs from the Kuttung glacial beds near Seaham, N.S.W.— Australian J. Sci., v. 21, N 1, 1958.
- Coombs D. S.* Lower grade mineral facies in New Zealand.— 21st Internat. Geol. Congr., Proc. of Sec., P 13, Copenhagen, 1960.
- Coombs D. S.* Some recent work on the lower grades of metamorphism.— Australian J. Sci., v. 24, N 5, 1961.
- Coombs D. S., Ellis A. J., Fyfe W. S., Taylor A. M.* The zeolite facies; with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis.— Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 17, N 1/2, 1959.
- Coombs D. S., Whetten J. T.* Composition of analcime from sedimentary and burial metamorphic rocks.— Bull. Geol. Soc. Amer., v. 78, N 2, 1967.
- Coppola A.* L'herschelite di Palagonia (Catania).— Not. Min. Siciliana e Calabrese, v. 2 (63—67), 1948. (Min. Abstr., v. 11, N 5, (p. 292), 1951).
- Cornelius E. B., McEvoy J. E., Mills G. A.* Preparation of synthetic faujasite containing exchangeable magnesium cations.— US patent 3,365,272, 1968.
- Cornu F.* Über die Paragenese die Minerale, namentlich die der Zeolithe.— Osterr. Z. Berg — Hüttenw., j. 56, N 8, 1908.

- Crawford W. A., Fyfe W. S.* Lawsonite equilibria.— *Amer. J. Sci.*, v. 263, N 3, 1965.
- Curlo G.* Analcite e laumontite di Murlo (Toscana).— *Ann. Mus. Civ. Sor. Nat. Genova*, v. 52 (p. 413), 1928. (Min. Abstr., v. 4, N 8, 1930).
- Dana J. D.* System of Mineralogy (6th Ed.).— Paul, Trench, Trubner. London, 1892.
- Davis R. J.* Mordenite, ptilolite, flokite, and arduite.— *Miner. Mag.*, v. 31, No. 241, 1958.
- Deffeyes K. S.* Zeolites in sedimentary rocks.— *J. Sediment. Petrol.*, v. 29, No. 4, 1959.
- Deffeyes K. S.* Natural zeolite deposits of potential commercial use.— Proceedings of the conference on molecular sieves in London. London, 1967.
- Dent L. S., Smith J. V.* Crystal structure of chabazite, a molecular sieve.— *Nature*, v. 181, No. 4626, 1958.
- DiPiazza J. J., Regis A. J., Sand L. B.* Formation of zeolites by the alteration of a volcanic glass by alkaline solutions.— *Bull. Amer. Geol. Soc.*, v. 70, No. 12, P. 2, (p. 1589), 1959.
- Doelter G.* Handbuch der Mineral Chemie. B. III, 3 t.— Leipzig, 1921.
- Dominé-Berges M., Dominé D.* Procédé de fabrication de mordenite cristalline.— Fr. patent 1,369,377, 1964.
- Dunham K. C.* Crystal cavities in lavas from the Hawaiian Island.— *Amer. Mineralogist*, v. 18, No. 9, 1933.
- Ellis A. J.* Mordenite synthesis in a natural hydrothermal solution.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 19, No. 2, 1960.
- Ellis A. J., Mahon W. A. J.* Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 28, No. 8, 1964.
- Ellis A. J., Mahon W. A. J.* Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II).— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 31, No. 4, 1967.
- Erd R. C., White D. E., Paney J. J., Lee D. E.* Buddingtonite, an ammonium feldspar with zeolitic water. *Amer. Mineralogist*, v. 49, N 7/8, 1964.
- Fagnani G.* Prehnite e laumontite del Kago Bianco in Val Bavono (Canton Ticino).— *Atti. Sos. Ital. Sci. Nat. Museo Civico, Milano*, v. 87 (189—195), 1948. (Min. Abstr., v. 10, N 11, 1949).
- Fenner C. N.* Bore-hole investigation in Yellowstone Park.— *J. Geol.*, v. 44, N 2, P. 2, 1936.
- Feth J. H., Rogers S. M., Robertson C. E.* Agua de Ney, California, a spring of unique chemical character.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 22, N 2—4, 1961.
- Fino M., Menchetti S.* Laumontite di Marciana (isola d'Elba).— *Rand. Soc. Mineral. ital.*, v. 22, (p. 59), 1966.
- Fischer K. F.* The crystal structure determination of the zeolite gismondite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.— *Amer. Mineralogist*, v. 48, No. 5/6, 1963.
- Fischer K. F., Meier W. M.* Kristallchemie der Zeolithe.— *Forsch. Min.*, B. 42, No. 1, 1965.
- Fleck R. N.* Process for preparing a crystalline zeolite.— US patent 3,298,780, 1967.
- Foster M. D.* Studies of the zeolites. Composition of zeolites of the natrolite group.— US Geol. Surv. Profess. Paper, No. 504-D, 1965a.
- Foster M. D.* Studies of the zeolites. Compositional relations among thomsonites, gonnordites and natrolites.— US Geol. Surv. Profess. Paper, No. 504-E, 1965b.
- Foster W. D., Feicht F. I.* Mineralogy of concretions from Pittsburgh coal seam, with special reference to analcrite.— *Amer. Mineralogist*, v. 31, No. 7/8, 1946.
- Fyfe W. S., Valpy G. W.* The analcime — jadeite phase boundary: some indirect deductions.— *Amer. J. Sci.*, v. 257, No. 4, 1959.
- Fyfe W. S.* Hydrothermal synthesis and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region.— *J. Geol.*, v. 68, No. 5, 1960.
- Galli E.* Lo spetto di polvera della dachiardite.— *Period. Mineral.*, A. 34, No. 1, 1965.
- Galli E., Gottardi G.* The crystal structure of stilbite. *Mineral. et Petrogr. Acta*, v. 12, No. 1, 1966.
- Gard J. A., Taylor H. F. W.* An investigation of two new minerals: rhodesite and mountainite.— *Min. Mag.*, v. 31, N 239, 1957.
- Goldsmith J. R.* Synthetic soda-free thomsonite.— *Min. Mag.*, v. 29, N 218, 1952.
- Goldsmith J. R.* A «simplexity principle» and its relation to ease of crystallization.— *J. Geol.*, v. 61, N 5, 1953.
- Gottardi G., Meier W. M.* The crystal structure of dachiardite.— *Z. Kristallogr.*, B. 119, H. 1/2, 1963.
- Greenwood H. J.* The system $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O} - \text{argon}$: total pressure and water pressure in metamorphism.— *J. Geophys. Research*, v. 66, No. 11, 1961.
- Griggs D. T., Kennedy G. C.* A simple apparatus for high pressures and temperatures.— *Amer. J. Sci.*, v. 254, No. 12, 1956.
- Gruner J. W.* An attempt to arrange silicates in the order of their reaction energies at relatively low temperatures.— *Amer. Mineralogist*, v. 35, No. 3/4, 1950.
- Gschwind M., Brandenberger E.* Über zwei neue Zeolith-vorkommen im Tessin — Schweiz. *Min. Pettr. Mitt.*, v. 12 (p. 445), 1932 (Min. Abstr., v. 5, No. 8, 1933).
- Gude A. J., 3 rd, Sheppard R. A.* Silica-rich chabazite from the Barstow formation, San Bernardino County, Southern California.— *Amer. Mineralogist*, v. 51, No. 5/6, 1966.
- Guidicini B.* Ricerche sopra tre laumontiti dell altipiano di Pinè.— *Acta Geol. Alpina*, No. 7, 1959.
- Gunn S. R.* The heats of formation at 25° of the crystalline hydrides and aqueous hydroxides of rubidium and cesium.— *J. Phys. Chem.*, v. 71, No. 5, 1967.
- Guyer A., Ineichen M., Guyer P.* Über die Herstellung von Künstlichen Zeolithen und ihre Eigenschaften als Molekelsiebe.— *Helvetia Chim. Acta*, v. 40, F. VI, 1957.
- Haden W. L., jr., Dzierzanowski F. L.* Synthetic crystalline lithium aluminium silicate zeolite and method for making same.— US patent 3,123,441, 1964.
- Harada K., Pomita K., Sudo T.* Note on the conversion of stilbite and heulandite into wairakite under very low water saturated vapour pressure.— *Proc. Japan Acad.*, v. 42, No. 8, 1966. (Реш. ж. Геол., № 12, B532, 1967).
- Hawkins D. B.* Zeolite studies I. Synthesis of some alkaline earth zeolites.— *Mat. Res. Bull.*, v. 2, N 10, 1967.
- Hawkins D. B., Roy R.* Experimental hydrothermal studies on rock alteration and clay mineral formation.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 27, N 10, 1963.
- Hay R. L.* Phillipsite of saline lakes and soils.— *Amer. Mineralogist*, v. 49, N 9/10, 1964.
- Hay R. L.* Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks.— *Geol. Soc. Amer., Special papers*, No. 85, 1966.
- Hemley J. J.* Alteration studies in the system $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.— *Geol. Soc. Amer., Special Papers*, No. 68 (p. 196), 1962.
- Hemley J. J.* Stability limit of analcrite-quartz at 1000 bars total pressure.— *Geol. Soc. Amer., Special Papers*, No. 87 (p. 78), 1966.
- Henderson E. P., Glass J. J.* Additional notes on laumontite and thomsonite from Table Mountain, Colorado.— *Amer. Mineralogist*, v. 18, No. 9, 1933.
- Heritsh H.* Mineralien aus einem Andesit der Ostaulafer der Südalpe n.—

- Zentralblatt Min., Abt. A. (p.227), 1940. (Min. Abstr., v. 10, № 11, 1949).
- Hewett D. F., Shannon E. V., Conyer F. A. Zeolites from Ritter hot spring, Grant County, Oregon.— US Nat. Mus., v. 73, art. 16, 1928 (Min. Abstr., v. 4, No 7, 1930).
- Hey M. H. Studies on the zeolites. P.I. General review.— Min. Mag., v. 22, No. 131, 1930.
- Hey M. H. A new occurrence of erionite.— Min. Mag., v. 32, N 247, 1959.
- Hey M. H., Bannister F. A. Studies on the zeolites. P. II. Thomsonite (including faoelite) and gonnardite.— Min. Mag., v. 23, N 137, 1932a.
- Hey M. H., Bannister F. A. Studies on the zeolites. P. III. Natrolite and metanrolite.— Min. Mag., v. 23, N 139, 1932b.
- Hey M. H., Bannister F. A. Studies on the zeolites. P. IV. Ashcroftine (Kalthomsonite of S. G. Gordon).— Min. Mag., v. 23, N 140, 1933a.
- Hey M. H., Bannister F. A. Studies on the zeolites. P. V. Mesolite.— Min. Mag., v. 23, N 143, 1933b.
- Hey M. H., Bannister F. A. Studies on the zeolites. P. VII. «Clinoptilolite», a silica rich variety of heulandite.— Min. Mag., v. 23, N 145, 1934.
- Hintze C. Handbuch der Mineralogie. Bd. 2.— Leipzig, Veit, 1897.
- Hlabse T., Kleppa O. J. The thermochemistry of jadeite.— Amer. Mineralogist, v. 53, No 7/8, 1968.
- Hodge-Smith J. The occurrence of zeolites at Kyogle, New South Wales.— Rec. Australian Museum, v. 17 (279—290), 1929 (Min. Abstr., v. 4, N 7, 1930).
- Holm J. L., Kleppa O. J. Thermodynamics of the disordering process in albite.— Amer. Mineralogist, v. 53, No. 1/2, 1968.
- Holm J. L., Kleppa O. J., Westrum E. F., jr. Thermodynamic of polymorphic transformations in silica. Thermal properties from 5 to 1070° K and pressure — temperature stability fields for coesite and stishovite.— Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 31, No 12, 1967.
- Hoss H., Roy R. Zeolite studies III. On natural phillipsite, gismondine, harmotome, chabazite and gmelinite.— Beitr. Mineral. Petrogr., B. 7, H. 6, 1960.
- Howell P. A. A refinement of the cation position in synthetic zeolite type A.— Acta Cryst., v. 13, P. 9, 1960.
- Howell P. A. Process for producing molecular sieves.— US patent 3,101,251, 1963.
- Hurlbut C. S. Bikitaite, LiAlSi₂O₆·H₂O, a new mineral from Southern Rhodesia.— Amer. Mineralogist, v. 42, No. 11/12, 1957.
- Iijima A., Hay R. L. Analcime composition in tuffs of the Green River formation of Wyoming.— Amer. Mineralogist, v. 53, No. 1/2, 1968.
- International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, v. III, p. 370, McGraw-Hill, New York, 1928.
- Jouliat F., Bonifas M., Camez T., Millot G., Weil R. Découverte d'un important niveau d'analcimolite greséuse dans le continental intercalaire de l'ouest de l'Air (Sahara central).—Dakar, Service de Géologie et de Prospection Minière, 1959.
- Kamb W. B., Oke W. C. Paulingite, a new zeolite, in association with erionite and filiform pyrite.— Amer. Mineralogist, v. 45, N. 1/2, 1960.
- Kappen H., Fischer B. Ueber den Ionenaustausch der zeolithischen Silikate bei Beteiligung hydrolytisch gespaltener Salze. 2. Mitteilung versuche mit natürlichen Silikaten.— Z. Pflanzenernährung, Düngung u. Bodenkunde, v. 12, T.A., 1928 (Min. Abstr., v. 4, No. 7, 1930).
- Keevil N. B. Vapour pressures of aqueous solutions at high temperatures.— J. Amer. Chem. Soc., v. 64, No. 4, 1942.
- Kelley K. K., Todd S. S., Orr R. L., King E. G., Bonnickson K. R. Thermodynamic properties of Na-Al and K-Al silicates.— US Bur. Mines Rep. No 4955, 1953.
- Kennedy G. C. Pressure — volume — temperature relations in water at elevated temperatures and pressures.— Amer. J. Sci., v. 248, No. 8, 1950a.
- Kennedy G. C. A portion of the system silica — water.— Econ. Geol., v. 45, No. 7, 1950b.
- Kerr G. T. Zeolite ZK-5: a new molecular sieve.— Science, v. 140, No. 3574, 1963.
- Kerr G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates I. Factors affecting the formation of zeolite A.— J. Phys. Chem., v. 70, No. 4, 1966a.
- Kerr G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. II. The synthesis and properties of zeolite ZK-4.— Inorg. Chemistry, v. 5, No. 9, 1966b.
- Kerr G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. III. The synthesis and properties of zeolite ZK-5.— Inorg. Chemistry, v. 5, No. 9, 1966c.
- Kerr G. T. Chemistry of crystalline aluminosilicates. IV. Factors affecting the formation of zeolites X and B.— J. Phys. Chem., v. 72, N 4, 1968.
- Kerr G. T., Kokotailo G. T. Sodium zeolite ZK-4, a new synthetic crystalline aluminosilicate.— J. Amer. Chem. Soc., v. 83, N 22, 1961.
- Kerr G. T., Plank C. J., Rosinski E. J. Nouveaux aluminosilicates cristallins a rapport silice-alumine élevé.— Fr. patent 1,389,130, 1965.
- Kerr I. S. Possible structures related to mordenite.— Nature, v. 197, N 4873, 1963.
- King E. G. Low-temperature heat capacity at 298, 16° K of analcite.— J. Amer. Chem. Soc., v. 77, N 8, 1955.
- Kiryama R., Yamada K., Koizumi M., Kitagaki R. Hydrothermal reaction of zeolite. I. Hydrothermal reaction of dehydrated laumontite.— Kobutsugaku zasshi, v. 2 (p. 347), 1956. (Chem. Abstr., v. 51, 4887a, 1957).
- Kirov G. N., Filizova L. Calcium ferrierite from the Eastern Rhodopes. Годушник Софийск. ун.-т, геол.-георг. фак., т. 59, (1964/65), № 1, 1966.
- Knowles C. R., Rinaldi F. F., Smith J. V. Refinement of the crystal structure of analcime.— Indian Mineralogist, v. 6, N 1/2, 1965.
- Koch R. A. Über den Laumontit des Petersberges bei Halle a.d. Saale.— Neues Jahrb. Min. Monatsh., H. 2/3, 1958.
- Koizumi M., Kiriama R. Hydrothermal study of dehydrated natrolite.— Bull. Amer. Geol. Soc., v. 68, No. 12, P. 2 (p. 1775), 1957.
- Koizumi M., Roy R. Zeolite studies I. Synthesis and stability of the calcium zeolites.— J. Geol., v. 68, No. 1, 1960.
- Kokubu N., Watanabe S., Ide Y. Liquid inclusions in the amygdaloidal cavities of olivine — basalt from Imaru, Hukuoka City, Japan.— Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., C. 2, No. 4, 1957 (Рэф. ж. Геол., № 2, 3036, 1959).
- Kostov I. Zoning and zeolite formation.— Symposium: Problems of postmagmatic ore deposition, v. 2, Prague, 1965.
- Krauskopf K. B. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures.— Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 10, No. 1/2, 1956.
- Kuehl G. H. Crystalline zeolite ZK-21.— US patent 3,355,246, 1967.
- Kvetinskas B. Crystalline zeolite U.— US patent 3,248,170, 1966.
- Lapham D. V. Leonhardtite and laumontite in diabase from Dillsburg, Pennsylvania.— Amer. Mineralogist, v. 48, No. 5/6, 1963.
- Larsen E. S., Buie B. F. Potash analcime and pseudoleucite from the Highwood Mountains of Montana.— Amer. Mineralogist, v. 23, N 11, 1938.
- Loewenstein W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates.— Amer. Mineralogist, v. 39, N 1/2, 1954.
- Maher P. K. Procédé de préparation de zéolites cristallines synthétiques.— Belg. patent 634,280, 1963.
- Maher P. K., Nealon E. J., Procédé de préparation de zéolites.— Belg. patent 633,446, 1963.
- Majer V. Habazit i desmin iz Bora u istočnoj Srbiji.— Spomenica Miše Kišpatića (175—192), 1953 (Min. Abstr., v. 12, N 9, (p. 483), 1955).
- Mason B. Herschelite — a valid species? — Amer. Mineralogist, v. 47, N 7/8, 1962.
- Mason B., Sand L. B. Clinoptilolite from Patagonia; the relationship between clinoptilolite and heulandite.— Amer. Mineralogist, v. 45, N 3/4, 1960.
- McConnell D. Viseite, a zeolite with the analcime structure and containity linked SiO₄, PO₄ and HO₄ groups.— Amer. Mineralogist, v. 37, No. 7/8, 1952.

- McConnel D. A zinc phosphate analogue of analcime: kehoite.— *Min. Mag.*, v. 33, No. 264, 1964.
- McKenzie W. S. The crystalline modification of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.— *Amer. J. Sci.*, v. 255, No. 7, 1957.
- Meier W. M. The crystal structure of natrolite.— *Z. Kristallogr.*, B. 113, Max von Laue-Festsch. II, 1960.
- Meier W. M. The crystal structure of mordenite (ptilolite).— *Z. Kristallogr.*, B. 115, H. 5/6, 1961.
- Meier W. M. Zeolite structures.— Proceedings of the conference on molecular sieves in London. London, 1967.
- Meizner H., Hey M. H., Moss A. A. Some new occurrences of gonnardite.— *Min. Mag.*, v. 31, No. 234, 1956.
- Merkle A. B., Slaughter M. The crystal structure of heulandite, $(\text{Ca}, \text{Na})[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{24}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.— *Amer. Mineralogist*, v. 52, No. 1/2, 1967.
- Milton R. M. Molecular sieve adsorbents.— US patent 2,882,243, 1959a.
- Milton R. M. Molecular sieve adsorbents.— US patent 2,882,244, 1959b.
- Milton R. M. Crystalline zeolite F.— US patent 2,296,358, 1961a.
- Milton R. M. Crystalline zeolite B.— US patent 3,008,803, 1961b.
- Milton R. M. Crystalline zeolite H.— US patent 3,010,789, 1961c.
- Milton R. M. Crystalline zeolite.— US patent 3,012,853, 1961d.
- Milton R. M. Crystalline zeolite R.— US patent 3,030,181, 1962.
- Moiola R. J. Authigenic mordenite in the Esmeralda «Formation», Nevada.— *Amer. Mineralogist*, v. 49, N 9/10, 1964.
- Morey G. W., Chen W. T. The action of hot water on some feldspars.— *Amer. Mineralogist*, v. 40, N 11/12, 1955.
- Morey G. W., Fournier K. O. The decomposition of albite, microcline and nepheline in hot water.— *Amer. Mineralogist*, v. 46, N 5/6, 1961.
- Morey G. W., Hesselgesser J. W. The solubility of some mineral in superheated steam at high pressures.— *Econ. Geol.*, v. 46, N 8, 1951.
- Morey G. W., Ingerson E. The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates.— *Econ. Geol.*, v. 32, Suppl. to N 5, 1937.
- Morgante S. Zeoliti della zona di Dessie e Diredana in A.O.— *Atti Ist. Veneto Sci. Litt. Art.*, v. 104, P. 2, 1945 (*Min. Abstr.*, v. 11, No. 5, 1951).
- Müller G. Die rezenten Sedimente im Golf von Neapel. 2. Mineral — Neu- und Umbildung in den rezenten Sedimenten des Golfes von Neapel. Ein Beitrag zur Umwandlung vulkanischer Gläser durch Halmrolyse.— *Beitr. Mineral. Petrog.*, B. 8, H. 1, 1961.
- Mumpton F. A. Clinoptilolite redefined.— *Amer. Mineralogist*, v. 45, No. 3/4, 1960.
- Murray J., Renard A. F. Deep-sea deposits: volume 5 of report on the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873—76.— Eyre a. Spottiswoode, London, 1891.
- Nakajama W., Koizumi M. Synthesis and stability of zeolites in the system $(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.— *Indian Mineralogist, Internat. Mineral. Assoc. Special Number*, december, 1964a.
- Nakajama W., Koizumi M. The chemical composition of analcime from the low-grade metamorphic rocks in Japan.— *Indian Mineralogist, Internat. Mineral. Assoc. Special Number*, december, 1964b.
- Nel H. J. Pollucite from Karibib, South West Africa.— *Amer. Mineralogist*, v. 29, No. 11/12, 1944.
- Neumann H., Sverdrup T., Saebø P. C. X-ray powder patterns for mineral identification. III. Silicates.— *Vid.-Akad. Avh. I. Mat.-Naturv. Kl.*, No. 6, 1957.
- Newton M. S., Kennedy G. C. Jadeite, analcime, nepheline, and albite at high temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, v. 266, No 8, 1968.
- Newton R. G., Kennedy G. C. Some equilibrium reactions in the join $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$.— *J. Geoph. Research*, v. 68, No. 10, 1963.
- Norton has new molecular sieves.— *Chem. Eng. News*, march 12, 1962.
- Norton Co. Synthetic zeolite.— *Neth. appl.*, 298,606, 1965 (*Chem. Abstr.*, v. 64, 4656a, 1966).
- Nowacki W., Aellen M., Koyama H. Einige Röntgendaten über Chabasit, Gmelinit und Levyn.— *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, B. 38, No. 1, 1958.
- Orville P. M. Alkali ion exchange between vapour and feldspar phases.— *Amer. J. Sci.*, v. 261, No. 3, 1963.
- Orville P. M. Is K feldspar stable in a near-surface sedimentary environment? — *Geol. Soc. Amer., Special Papers*, No. 76 (p. 126), 1964.
- Orville P. M. Unit-cell parameters of the microcline — low albite and the sanidine — high albite solid solution series.— *Amer. Mineralogist*, v. 52, No. 1/2, 1967.
- Ostergaard T. V. The system: analcime — leucite — $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 300° C and 300 bars.— *Medd. Dansk. Geol. foren*, v. 17, No. 2, 1967 (*Peф. ж. Геол. № 10-B755*, 1968).
- Packham G. H., Crook K. A. W. The principle of diagenetic facies and some of its implications.— *J. Geol.*, v. 68, No. 4, 1960.
- Pagliani G. Le zeolite del granito di Baveno.— *Period. Mineral.*, A. 17, No. 1—3, 1948.
- Perrotta A. J., Smith J. V. The crystal structure of brewsterite, (Sr, Ba, Ca) $(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.— *Acta Cryst.*, v. 17, P. 7, 1964.
- Peters Tj., Luth W. C., Tuttle O. F. The melting of analcime solid solutions in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$.— *Amer. Mineralogist*, v. 51, No. 5/6, 1966.
- Pistorius C. W. F. T., Sharp W. E. Properties of water. P. VI. Entropy and Gibbs free energy of water in the range 10—1000° C and 1—250 000 bars.— *Amer. J. Sci.*, v. 258, No. 10, 1960.
- Polak F., Wilkosz T. Influence of some factors on the preparation of type A zeolite. II.— *Przemysl Chem.*, v. 44, No. 9, 1965 (*Chem. Abstr.*, v. 64, 3094f, 1966).
- Powell S. T. A critical study of boiler scales and advanced methods of analysis and identification.— *Combustion*, v. 5, september, 1933.
- Powell S. T., Carpenter L. V., Coats J. J. Complex silicate scales in high pressure boilers.— *Combustion*, v. 11, august, 1939.
- Reed T. B., Breck D. W. Crystalline zeolites II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A.— *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 78, No. 23, 1956.
- Regis A. J., Sand L. B., Calmon C., Gilwood M. E. Phase studies in the portion of the soda — alumina — silica — water system producing zeolites.— *J. Phys. Chem.*, v. 64, No. 10, 1960.
- Reid L. J., jr. Synthesis of mordenite.— US patent 3,334,964, 1967.
- Resegotti G. Heulandite e stilbite di Prascorsano presso Cuorghè (Piemonte).— *Atti R. Accad. Sci. Torino*, v. 64 (p. 105), 1929 (*Min. Abstr.*, v. 5, N 2, 1932).
- Rice M. H., Walsh J. M. Equations of state of water to 250,000 kilobars.— *J. Chem. Phys.*, v. 26, N 4, 1957.
- Robson H. E. Synthetic crystalline alumino-boro-silicate zeolites and preparation thereof.— US patent 3,328,119, 1967.
- Ross C. S. Sedimentary analcime.— *Amer. Mineralogist*, v. 13, No. 5, 1928.
- Ross C. S. Sedimentary analcime.— *Amer. Mineralogist*, v. 26, No. 10, 1941.
- Ruiz-Menacho C., Roy R. Zeolite studies II. Stability of the lithium zeolites.— *Bull. Amer. Geol. Soc.*, v. 70, No. 12, P. 2 (p. 1666), 1959.
- Sadanaga R., Marumo T., Takeuchi Y. The crystal structure of harmotome, $\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.— *Acta Cryst.*, v. 14, P. 11, 1961.
- Saha P. Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcimes.— *Amer. Mineralogist*, v. 44, No. 3/4, 1959.
- Saha P. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (nepheline) — $\text{NaAlSi}_2\text{O}_7$ (albite) — H_2O .— *Amer. Mineralogist*, v. 46, No. 7/8, 1961.
- Sakurai K., Hayashi A. «Yugawaralite», a new zeolite.— *Sci. Rep. Yokohama Nat. University, Sec. II*, No. 1, 1952.

- Sand L. B. Synthesis of large-pore and small-pore mordenites.— Proceedings of the conference on molecular sieves in London. London, 1967.
- Sand L. B., Roy R., Osborn E. F. Stability relations of some minerals in the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.— *Econ. Geol.*, v. 52, N 2, 1957.
- Schaller W. T. The mordenite — ptilolite group; clinoptilolite, a new species.— *Amer. Mineralogist*, v. 17, No. 4, 1932.
- Sersale R. Investigation of zeolitization of volcanic glasses by hydrothermal treatment. VIII. Zeolitization of artificial trachyandesitic obsidian. IX. Zeolitization of artificial leucophonolitic obsidians.— *Rend. Accad. Sci. Fis. Mat. (Soc. Nazl. Sci. Napoli)* [4], v. 28, No. 100, 1961. (*Chem. Abstr.*, v. 62, 15870g (VIII), 15871a (IX), 1965).
- Sersale R., Aliello R., Vero E. Ricerche sulla preparazione e sul comportamento termico della philipsite.— *Period. Mineral.*, A. 34, No. 2—3, 1965.
- Sheppard R. A., Gude A. J., 3rd, Munson E. L. Chemical composition of diagenetic zeolites from tuffaceous rocks of the Mojave desert and vicinity, California.— *Amer. Mineralogist*, v. 50, No. 1/2, 1965.
- Siever R. The silica budget in the sedimentary cycle.— *Amer. Mineralogist*, v. 42, No. 11/12, 1957.
- Siever R. Silica solubility, 0—200° C, and the diagenesis of siliceous sediments.— *J. Geol.*, v. 70, No. 2, 1962.
- Sigvaldason E. Epidote and related minerals in two deep geothermal drill holes, Reykjavik and Hveragerdi.— *US Geol. Surv. Profess. Paper*, N 450-E, 1963.
- Sigvaldason G. E., White D. E. Hydrothermal alteration of rocks in two drill holes at Steamboat Springs, Washoe County, Nevada.— *US Geol. Surv. Profess. Paper*, N 424-D, 1961.
- Smith J. V. Structural classification of zeolites.— *Internat. Miner. Assoc.*, 3rd gen. meeting (1962), Papers and Proc.— In: *Min. Soc. Amer.*, Special Paper, N 1, 1963.
- Smith J. V. Crystal structures with a chabazite framework. P. V. Interpretation of physicochemical properties in terms of the crystal structure.— *J. Chem. Soc.*, October, 1964.
- Smith J. V., Rinaldi F. Framework structures formed from parallel four — and eight — membered rings.— *Min. Mag.*, v. 33, N 258, 1962.
- Smith J. V., Rinaldi F., Dent-Glasser L. S. Crystal structures with a chabazite framework. II. Hydrated Ca-chabazite at room temperature.— *Acta Cryst.*, v. 16, P. 1, 1963.
- Socony Mobil Oil Co. Preparation of crystalline aluminium silicates.— *Neth. appl.* 6,407,772, 1965 (*Chem. Abstr.*, v. 62, 15807f, 1965).
- Staples L. W., Gard J. A. The fibrous zeolite erionite; its occurrence, unit cell, and structure.— *Min. Mag.*, v. 32, N 247, 1959.
- Steiner A. Hydrothermal rock alteration. Chapter III in: *Geothermal steam for Power in New Zealand*.— *N.Z. Dep. Sci. Industr. Res.*, Bull. 117, 1955a.
- Steiner A. Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral.— *Min. Mag.*, v. 30, No. 230, 1955b.
- Steinfink H. The crystal structure of the zeolite, phillipsite.— *Acta Cryst.*, v. 15, P. 7, 1962.
- Strunz H. Die Zeolithe Gmelinit, Chabasit, Levin (Phakolith, Herschelit, Seebachit, Offretit).— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, H. 11, 1956.
- Strunz H. Laubanit, ein Natrolith.— *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, H. 5, 1957.
- Sudo T., Nisiyama Ts., Chin K., Hayashi H. Mordenite and clinoptilolite in glassy tuffs of Japan.— *J. Geol. Soc. Japan*, v. 69, No. 808, 1962.
- Surdam R. C. Analcime — wairakite mineral series.— *Geol. Soc. Amer.*, Special Papers, No. 87 (p. 169), 1966.
- Taylor A. M., Roy R. Zeolite studies IV. Na-P zeolites and the ion-exchanged derivatives of tetragonal Na-P.— *Amer. Mineralogist*, v. 49, N 5/6, 1964.
- Taylor W. H. The structure of analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$).— *Z. Kristallogr.*, B. 74, H. 1, 1930.
- Taylor W. H., Meek C. A., Jackson W. W. The structures of fibrous zeolites.— *Z. Kristallogr.*, B. 84, H. 5/6, 1933.
- Tuttle O. F., Bowen N. L. High-temperature albite and contiguous feldspars.— *J. Geol.*, v. 59, N 1, 1951.
- Vaughan P. A. The crystal structure of the zeolite, ferrierite.— *Acta Cryst.*, v. 21, P. 6, 1966.
- Wacks K. Verfahren zur Herstellung modifizierter synthetischer Molekularsieve.— BDR patent 1,174,749, 1964.
- Wacks K. Verfahren zur Herstellung diadoche Ionen enthalten der Molekularsieve.— BDR patent 1,204,642, 1965.
- Wadlinger R. L., Kerr G. T., Rosinski E. J. Catalytic composition of a crystalline zeolite.— US patent 3,308,069, 1967.
- Wagman D. D., Evans W. H., Halow J., Parker V. B., Bailey S. M., Schumm R. H. Selected values of chemical thermodynamic properties. 1. Tables for the first twenty-three elements in the standard order of arrangement.— US NBS, Technical Note No. 270—1, 1965.
- Waldbaum D. R. High-temperature thermodynamic properties of alkali feldspars.— *Contribution Mineral. Petrol.*, v. 17, No. 1, 1968.
- Walker G. P. L. The amygdale minerals in the Tertiary lavas of Ireland. I. The distribution of chabazite habits and zeolites in the Garron plateau area, County Antrim.— *Min. Mag.*, v. 29, No. 215, 1951.
- Walker G. P. L. The amygdale minerals in Tertiary lavas of Ireland. II. The distribution of goniatite.— *Min. Mag.*, v. 32, No. 246, 1959.
- Walker G. P. L. Zeolite zones and dike distribution in relation to the structure of the basalts of Eastern Iceland.— *J. Geol.*, v. 68, No. 5, 1960a.
- Walker G. P. L. The amygdale minerals in the Tertiary lavas of Ireland. III. Regional distribution.— *Min. Mag.*, v. 32, No. 250, 1960b.
- Walker G. P. L. Garronite, a new zeolite, from Ireland and Iceland.— *Min. Mag.*, v. 33, No. 258, 1962a.
- Walker G. P. L. Low-potash gismondine from Ireland and Iceland.— *Min. Mag.*, v. 33, No. 258, 1962b.
- Waymouth C., Thorneley P. C., Taylor W. H. An X-ray examination of mordenite (ptilolite).— *Min. Mag.*, v. 25, No. 163, 1938.
- Westerland E. H., Drost W. Zeolite absorbents.— *Fr. patent* 1,360,899, 1964. (*Chem. Abstr.*, v. 62, 4654c, 1965).
- Whetten J. T. Carboniferous glacial rocks from the Werrie Basin, New South Wales, Australia.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, v. 76, No. 1, 1965.
- White D. E., Brannock W. W., Murata K. J. Silica in hot-spring water.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 10, No. 1, 1956.
- White D. E., Sigvaldason G. E. Epidote in hot-spring systems, and depth of formation of propylitic epidote in epithermal ore deposits.— *US Geol. Surv. Profess. Paper*, No. 450-E, 1963.
- Wilkinson J. F. G. Some natural analcime solid solution.— *Min. Mag.*, v. 33, No. 261, 1963.
- Wilkinson J. F. G.; Whetten J. T. Some analcime bearing pyroclastic and sedimentary rocks from New South Wales.— *J. Sed. Petrology*, v. 34, No. 3, 1964.
- Winchell A. N. A new theory of the composition of the zeolites.— *Amer. Mineralogist*, v. 10, No. 4, 1925.
- Winkler H. G. F. Das T-P-Feld der Diagenese und niedrigtemperierten Metamorphose aufgrund von Mineralreaktionen.— *Beitr. Mineral. Petrogr.*, B. 10, H. 1, 1964.
- Winkler H. G. T. Petrogenesis of metamorphic rocks. Rev. 2d ed.— Berlin, Springer, 1967.
- Wise W. S. A heulandite with excess water.— *Min. Mag.*, v. 36, No. 277, 1967.

- Wyart J., Chatelain P. Etude cristallographique de la christianite.— Bull. Soc. Franç. Min., v. 61, No. 1—2—3, 1938.
- Wyart J., Michel-Lévy M. Cristallisation du melange $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{AlSiO}_4$ en presence d'eau sous pression (formation de nepheline, kalsilite, hydrocancrinite, hydrosodalite, mica).— Compt. rend. Akad. Sci. Paris, v. 229, No. 2, 1949.
- XRDC II. First supplementary cards of X-ray diffraction data compiled and published by joint committee of A.S.T.M., Amer. Soc. for X-ray and Electron Diffraction and London Inst. of Phys., 1944.
- Yeats V. L. Zeolites from Queen Maude Range.— Compass, v. 43, No. 1, 1965.
- Yoder H. S., jr. The jadeite problem. II.— Amer. J. Sci., v. 248, No. 5, 1950.
- Young D. A. Crystalline zircono-silicate zeolites. Crystalline titano-silicate zeolites. Method for the manufacture of group IV — B metallo — silicate zeolites.— US patents 3,329,480, 3,329,481, 3,329,482, 1967.
- Zen E-an. The zeolite facies: an interpretation.— Amer. J. Sci., v. 259, No. 6 1961.
- Zoch J. Über den Basenaustausch Kristallisierter Zeolithe gegen neutrale Salzlosungen.— Chemie der Erde, v. 1 (219—269), 1915 (Min. Abstr., v. 4, No. 8, 1930).
- Zoltai T., Buerger T. J. The relative energies of rings of tetrahedra.— Z. Kristallogr., B. 111, H. 1, 1960.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алюмосиликатные анионы 7, 133
- Анальцим, замещение лейцитом 205
- искусственный 108, 109
- калиевый 108, 100
- натрий-кальциевый 108, 110
- натрий-стронциевый 108, 110
- натрий-цезиевый 108, 110
- , метастабильный рост 151
- , состав 109
- , кривые плавления 165
- , область стабильности и равновесия в системе анальцим — вода 148, 150, 158, 167, 168
- природный, диагностические характеристики 43, 44, 223
- натрий-кальциевый 44
- , образование 44, 180, 182, 192, 194, 199
- позднематический 79, 194
- , состав, его связь с размером э. я. 43, 44
- , температура образования по газовой-жидким включениям 187, 188
- , равновесие: анальцим + кварц = альбит + вода 148, 151, 157, 167, 168
- , распределение Si и Al в решетке 22, 189
- , соотношение с аутигенными полевыми шпатами 192, 193, 203—205.
- , строение каркаса 9—10
- , твердые растворы, стабильный состав 151, 153, 189—191
- Аутигенные полевые шпаты 202 и сл.
- Ашкрофтин 67, 245
- Баддингтонит 68
- Бикитаит искусственный 119
- природный 58, 59, 236
- Брустерит 16, 64, 238
- Вайрацит, искусственный 108, 109
- — стронциевый 108, 110
- — тетрагональный и кубический 110, 223, 224
- , область стабильности 154, 158, 171, 196
- природный, диагностические характеристики 43, 223
- , образование 45, 178, 200, 217
- , переходные составы с анальцимом 45
- Валовой коэффициент активности 144
- Вода цеолитовая 28
- , исследования методами ДТА, ИКС, ЯРМ 29 и сл.
- Водородные и декатионированные формы 28
- Волонистые или игольчатые цеолиты 46
- Газово-жидкие включения 187
- Гармотом 12, 53, 227
- искусственный 114, 228
- , температура стабильности 160
- Гарронит искусственный, аммониевые и метиламмониевые формы 116
- — кальциевый (Ca-P), (CASH-II) 113, 116
- — кальций-метиламмониевый (Ca, N $(\text{CH}_3)_3\text{N}_{4-x}$ -P) 116
- , метастабильность натриевой формы 153
- — натриевый кубический (Na-P1, B) 13, 112, 115, 131, 135, 229
- — — тетрагональный (Na-P2) 112, 115, 229
- — натрий-германиевый (Na-[Al, Ge]-P) 116
- — натрий-кальциевый (Na, K-P) 116
- природный 54, 229
- Гейландит искусственный 119
- — кальций-натриевый 119
- — стронциевый 119

- , область стабильности 159, 198
- природный, диагностические характеристики 60, 61, 236
- , образование 61, 62, 178, 199, 217
- , строение каркаса 16
- Гершелит 64
- Гидроканкринит 19, 123, 125
- Гидросодалит искусственный (Ж) 123, 125, 247
 - , кристаллическое строение 19
- Гмелинит, искусственный натриевый цеолит S, сходный с гмелинитом 120, 121, 240
 - природный 66, 217, 240
 - , строение каркаса, каналы в решетке 18, 19
- Голдсмита концепция связи «простоты» строения со скоростью зародышеобразования 133, 134
- Давление, влияние на реакции дегидратации 146—148
 - , оценка при современном цеолитообразовании 184
- Даккардит 14, 57, 59, 233
- Двойникование 23
- Деалюминирование 25
- Десмин, диагностические характеристики 60, 63, 238
 - , образование в природе 63, 183, 217
 - , строение каркаса 16
 - , температура разложения 159
- Жисмондин 54, 159, 230
- Зеолон 118
- Искусственные цеолиты, диагностика 89
 - , диаграммы кристаллизации 95
 - , кинетика кристаллизации 129—131
 - , модификация свойств введением в решетку As, В, Ве, Сг, Mg, P, Zn, лантаноидов 85, 124
 - , обозначение 91, 95
 - , размер и форма кристаллов 89, 91, 132
- Искусственные цеолиты, не имеющие природных аналогов*
- Цеолит А, диагностические характеристики и условия получения NaA (4A, Z-12) 123—124, 245
 - , кинетика кристаллизации NaA 129—131
 - , метастабильность 153
 - , строение каркаса 19
 - , Na, K-A 124
 - , N (CH₃)₄, Na-A (ZK-4) 123, 124, 245
 - , Na-[Al, Ge]-A 124
 - , Na [Ga, Ge]-A 124
 - A (LASH-1) литиевый 126, 127, 250
 - D рубидиевый 126, 127, 249
 - E 126, 127, 250
 - F 126, 127, 249
 - K-F (Z) 126, 127, 249
 - Na, K-F, 127
 - Ba-G 127, 128, 251
 - H 125, 126, 247
 - H (LASH-2) литиевый 126, 128, 250
 - J 126, 127, 248
 - Ba-J 127, 128, 251
 - K-I 125, 126, 247
 - K-II 127
 - Ba-K 127, 128, 252
 - L, строение каркаса 19
 - , K-L, K, Na-L, UL 123, 125, 246
 - M 125, 126, 248
 - Q 125, 126, 248
 - ZK-5 21, 123, 124, 246
 - ZK-21 124
 - бариевый 127, 128, 252
 - бета 127, 128, 252
 - литиевый 126, 127, 249
- Кальевые цеолиты, температура стабильности 159
- Катионы в цеолитах, координация 26—27
 - , упорядочение 27
- Классификация цеолитов 8, 9
- Клиноптилолит искусственный 119, 237
 - бариевый 119
 - литиевый 120
 - природный, диагностические характеристики 60, 61, 237
 - , образование 59, 61, 62, 180, 182, 192, 217
- Корню правило 78, 206, 207
- Костова энергетические показатели 78, 206, 207
- Левин, диагностические характеристики 65, 242
 - , образование в природе 66, 217
 - , срастания с шабазитом 242

- , строение каркаса, каналы в решетке 18, 19
- Леонгардит 54, 231, 232
 - первичный (α-) и вторичный (β-) 54
- Ломонтит, диагностические характеристики 54
 - искусственный 116
 - , область стабильности 158, 169—171, 195, 196
 - , образование в природе 55, 56, 178, 180, 199, 200, 217
 - , структура 13
- Маунтинит 51
- Мезолит 47, 49, 217, 225
- Месторождение цеолитов, зональность 76 и сл.
 - классификация 68 и сл.
- Метанатролит 46
- Метасколецит 46
- Метастабильное равновесие, состояние 135—139
- Метатомсонит 46
- Монтмориллонит, равновесие с цеолитами 213
- Морденит, граница области устойчивости 159, 191
 - искусственный кальциевый и кальций-натриевый 117, 118, 233
 - натриевый 104, 116—118, 233
 - , метастабильные равновесия с его участием 137—138, 152
 - стронциевый 117, 118
 - природный, диагностические характеристики 57, 58, 232
 - , образование 59, 178, 191, 200, 217
 - строение каркаса 14
 - широкопористый и узкопористый 15, 118
- Натролит, диагностические характеристики 46, 47, 224
 - искусственный 111
 - , образование в природе 46, 48, 49, 182, 194, 217
 - , стабильность 153, 158, 169
- Область стабильности цеолитов 172
 - , пределы давления 172
 - , пределы температуры 160
 - , типы P-T диаграмм 172
- Образование цеолитов в гипергенных условиях 69
 - в жилах, пегматитах, контактовых зонах интрузий 79

- в зависимости от насыщенности пород кремнеземом 217
- в зависимости от состава пород 216, 217
- в зависимости от химического потенциала CO₂ 215
- в осадочных породах 70 и сл.
- в породах основного состава 208
- в связи с возрастом пород 192
- в связи с содержанием в породах вулканического стекла 218
- в шаровых лавах 78
- при вторичных процессах 76
- при кристаллизации магмы 79, 194
- Определение цеолитов 7, 8
- Полингит 67, 244
- Поллудит 10, 46, 110
- Птилолит 56
- Равновесия в системе NaAlSi₃O₈ — NaAlSi₂O₈ — H₂O 160—167
- Распределение Si и Al в решетке 21, 22, 152
- Родзит 51
- Синтез цеолитов, влияние давления 102
 - , температуры 102
 - , исходные материалы 84—87, 100
 - , обогащенных кремнеземом 104 и сл.
 - , продолжительность 103
 - , щелочность раствора 104
- Сколецит, диагностические характеристики 47, 49, 225
 - искусственный 111
 - , образование в природе 49, 50, 217
 - , температура стабильности 159
- Сколецититы 49
- Состав природных цеолитов 35
 - , гидроксоний в цеолитах 35, 46
 - , обогащенные щелочными элементами разновидностями 41
 - , отбор анализов 35, 37
 - , содержание воды и его корреляция с составом 41, 42
 - , типы замещения 39—40
- Стабильное состояние 134
- Стеллерит 63
- Стильбит 61, 63

Температура, влияние на реакции дегидратации 140—142
 —, значения при современном цеолитообразовании 183
 Термостойкость цеолитов 24
 Томсонит искусственный кальциевый 111, 226
 — — кальций-галлиевый 113
 — — натрий-галлиевый 113
 — — натрий-галлий-германиевый 113
 —, область стабильности в системе кальциевый томсонит — вода 159, 171, 172
 —, особенности кристаллохимического строения 11
 — природный бариевый 50
 — —, диагностические характеристики 47, 50, 225
 — — калиевый 50
 — —, образование 50, 178, 217
 — —, состав 50
 — — стронциевый 50

Уэллсит 53

Фазовые взаимоотношения при синтезе цеолитов

— —, метастабильные состояния при синтезе кальциевых цеолитов 154
 — —, необратимые неравновесные переходы 137, 140
 — —, Оствальда правило 134, 139
 — —, относительная стабильность и метастабильные состояния при синтезе натриевых цеолитов 153
 — —, оценка стабильности фаз 150
 — —, применение правила фаз 136
 — —, равновесия при участии метастабильных форм кремнезема 137

Факолит 64

Фарозлит 50

Фаррьерит искусственный 117, 118
 — — кальциевый 117, 118, 235
 — — натриевый 117, 118, 235
 — — стронциевый 117, 118, 234
 — — природный 57, 59, 234
 —, строение каркаса 14

Филлипсит искусственный калиевый (K-M, W) 112, 114, 227, 228

— — —, температура стабильности 159
 — — калий-бариевый 114
 — — калий-кальциевый 114

— — калий-натриевый (K, Na-M) 114
 — — кальций-литиевый 114
 — — литий-натриевый 114
 — — натриевый (Na-P3) 112, 114, 228
 — — природный, диагностические характеристики 52, 53, 227
 — — из глубоководных осадков 53, 182
 — —, образование 53, 180, 182, 192, 217
 — —, состав 51
 — —, температура стабильности 160
 Фожазит искусственный натриевый (NaX, 13X, Z-14; NaY) 122—124, 131, 135, 153, 244
 — — натрий-галлий-германиевый 124
 — — натрий-германиевый 124
 — — натрий-калийевый 122
 — — натрий-магниевоый 122
 — — тетраметиламмониевый 122, 123
 — — природный 67, 243
 —, строение каркаса 19

Химическая стойкость цеолитов 25
 Христианит 52

Цеолиты 71

Цеолитообразующие растворы, содержание кремнезема после взаимодействия с вулканогенными породами 210
 — —, состав 185, 188
 — —, щелочность 186, 187, 211—216

Цеолитовая фация 74, 75, 198, 199
 — — метаморфическая 74, 199
 — — минеральная 74, 75, 198
 — —, соотношения с метаморфическими фациями 199, 200

Шабазит искусственный 121

— — калиевый (K-G) 120, 121, 239
 — — кальциевый 121
 — — натриевый (E, R) 120, 121, 153, 239
 — — натрий-калийевый (D) 121, 240
 — — стронциевый 120, 121
 — — природный 64, 238
 — —, диагностические характеристики 64, 238
 — —, образование 64, 180, 182, 183, 192, 217
 —, строение каркаса, каналы в решетке 18, 19

—, температура стабильности 159
 Шабазит-гмелинит в природе 66, 241
 — искусственный кальций-метиламмониевый 122
 — — натриевый (S, U) 120—122, 241
 — — стронциевый 122
 Шпреуштейн 49, 69

Щелочность, влияния на реакции дегидратации 143—145
 — и температура, влияние на кинетику кристаллизации 148, 149

Эдингтонит 48, 51, 226

Эпидесмин 63

Эпистильбит, вероятная температура стабильности 159

— искусственный 117, 119, 235
 — природный 57, 59, 235
 —, строение каркаса 14
 Эррионит искусственный натрий-калийевый (T) 122, 243
 — природный 65, 67, 183, 192, 217, 243
 — строение каркаса, каналы в решетке 18, 19
 Эффект концентрирования раствора 175—177, 216
 — различного давления на водную и кристаллическую фазы (осмотические условия) 173—175

Югаваралит искусственный стронциевый 116, 231
 — природный 54, 183, 230

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
<i>Глава I.</i>	
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ	7
§ 1. Характерные черты строения цеолитов разных кристаллохимических групп	8
Классификация цеолитов на основе строения их алюмосиликатного каркаса	9
Группа анальцима	9
Группа натролита	10
Группа филлипсита	12
Группа ломонтита	13
Группа морденита	14
Группа гейландита	16
Группа шабазита	17
Группа фожазита	19
§ 2. Некоторые особенности и свойства алюмосиликатного каркаса цеолитных структур	21
§ 3. Катионы и вода в цеолитах	26
<i>Глава II.</i>	
МИНЕРАЛОГИЯ И МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЦЕОЛИТОВ	35
§ 1. Состав природных цеолитов	35
§ 2. Природные цеолиты	42
Группа анальцима	43
Группа натролита	46
Группа филлипсита	51

Группа ломонтита	54
Группа морденита	56
Группа гейландита	60
Группа шабазита	64
Группа фожазита	67
Баддингтонит	68
§ 3. Месторождения цеолитов и их классификация	68
I тип. Месторождения цеолитов, образующихся в гипергенных условиях при выветривании, в почвах	69
II тип. Месторождения цеолитов, возникающих в процессах диагенеза, эпигенеза и раннего регионального метаморфизма	70
III тип. Месторождения цеолитов, возникающих при процессах постмагматической, гидротермальной деятельности	75
IV тип. Месторождения позднемагматических цеолитов	79
<i>Глава III.</i>	
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЦЕОЛИТЫ	81
§ 1. Синтез цеолитов	81
Цели синтеза цеолитов	81
Исходные материалы	84
Аппаратура и условия синтеза. Контроль полученных продуктов	88
Номенклатура	91
Способы изображения результатов	95
Состав синтетических цеолитов	93
Влияние разных исходных материалов	100
Эффекты температуры, давления, времени при синтезе цеолитов	102
Синтез обогащенных кремнеземом разностей	104
§ 2. Искусственные цеолиты, получаемые путем синтеза и перекристаллизации	107
Группа анальцима	108
Группа натролита	111
Группа филлипсита	113
Группа ломонтита	116
Группа морденита	116
Группа гейландита	119
Группа шабазита	120
Группа фожазита	122
Цеолиты с неизвестной структурой	125

Глава IV.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФАЗОВЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ЦЕОЛИТОВ 129

- § 1. Механизм кристаллизации цеолитов 129
- § 2. Возникновение метастабильных состояний при синтезе цеолитов 134
- § 3. Влияние различных переменных условий кристаллизации на реакции в цеолитобразующих системах 140
 - Влияние температуры на сдвиг равновесий 140
 - Влияние pH на сдвиг равновесий 143
 - Влияние давления на сдвиг равновесий 146
 - Влияние условий кристаллизации на кинетику 148
- § 4. Примеры выявления относительной стабильности фаз и их взаимоотношений при синтезе цеолитов 149

Глава V.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТОВ В ПРИРОДЕ 156

- § 1. *P—T* пределы условий образования цеолитов в свете экспериментальных данных и расчетов 157
 - Температурные пределы устойчивости цеолитов по экспериментальным данным 157
 - P—T* поля устойчивости цеолитов 160
 - Эффекты, приводящие к понижению температур дегидратации вследствие понижения химического потенциала воды 172
- § 2. Параметры физико-химических условий цеолитизации по геологическим наблюдениям современных образований и данным по изучению включений 177
- § 3. Физико-химические условия образования цеолитов в приложении к их месторождениям 188
 - Метастабильное образование цеолитов в природе 189
 - Сопоставление *P—T* полей цеолитов с природными парагенезисами этих минералов 193
 - Роль состава цеолитобразующих растворов и вмещающих пород 207
 - Приложение. Порошкограммы природных и искусственных цеолитов 221
 - Литература 253
 - Предметный указатель 273

CONTENS

Preface	5
<i>Chap</i>	
CRYSTALLO-CHEMICAL STRUCTURE OF ZEOLITES AND THEIR CLASSIFICATION	7
§ 1. Characteristic features of zeolite structure in different crystallo-chemical groups	8
Zeolite classification based on their aluminosilicate framework structure	9
Analcime group	9
Natrolite group	10
Phillipsite group	12
Laumontite group	13
Mordenite group	14
Heulandite group	16
Chabazite group	17
Faujasite group	19
§ 2. Some features and properties of aluminosilicate framework in zeolite structures	21
§ 3. Cations and water in zeolites	26
<i>Chapter II</i>	
MINERALOGY AND DEPOSITS OF ZEOLITES	35
§ 1. Composition of natural zeolites	35
§ 2. Natural zeolites	42
Analcime group	43
Natrolite group	46
Phillipsite group	51
Laumontite group	54

Mordenite group	56
Heulandite group	60
Chabazite group	64
Faujasite group	67
Buddingtonite	68
§ 3. Deposits of zeolites and their classification . . .	68
Type I. Deposits of zeolites formed under hypergene conditions at weathering, in soils.	69
Type II. Deposits of zeolites formed in processes of diagenesis, epygenesis, and low-temperature regional metamorphism	70
Type III. Deposits of zeolites formed in processes of postmagmatic, hydrothermal activity.	75
Type IV. Deposits of late-magmatic zeolites.	79
<i>Chapter III.</i>	
SYNTHETIC ZEOLITES	81
§ 1. Synthesis of zeolites	81
Aimes of zeolite synthesis	81
Starting materials	84
Apparatus and conditions of synthesis. Control of the products obtained	88
Nomenclature	91
Methods of the result representation.	95
Composition of synthetic zeolites.	98
Effect of different starting materials	100
Temperature, pressure, duration effects at zeolite synthesis	102
Synthesis of silica-rich varieties.	104
§ 2. Artificial zeolites obtained by synthesis and re-crystallization	107
Analcime group	108
Natrolite group	111
Phillipsite group	113
Laumontite group	116
Mordenite group	116
Heulandite group	119
Chabazite group	120
Faujasite group	122
Zeolites of unknown structure.	125

Chapter IV.

PECULIARITIES OF CRYSTALLIZATION AND OF PHASE RELATIONSHIPS AT ZEOLITE SYNTHESIS	129
§ 1. Mechanism of zeolite crystallization	129
§ 2. Arising of metastable states at zeolite synthesis	134
§ 3. Effects of different variable conditions of crystallization on reactions in zeolite-forming systems	140
Effect of temperature on displacement of equilibrium	140
Effect of pH on displacement of equilibrium.	143
Effect of pressure on displacement of equilibrium	146
Effect of crystallization conditions on kinetics.	148
§ 4. Examples to revealing of phase relative stability and of phase relationships at zeolite synthesis	149

Chapter V.

PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS OF ZEOLITE FORMATION IN NATURE.	156
§ 1. <i>P—T</i> limits of zeolites formation conditions by experimental data and calculations	157
Temperature limits of zeolite stability by experimental data	157
<i>P—T</i> fields of zeolite stability.	160
Effects leading to dehydration temperature decrease owing to water chemical potential lowering.	172
§ 2. Parameters of physico-chemical conditions for zeolitization by geological investigation of recent formations and data on inclusion study	177
§ 3. Physico-chemical conditions of zeolite formation applying to their deposits	188
Metastable formation of zeolite in nature.	189
Comparison of zeolite <i>P—T</i> fields with natural paragenesis of these minerals.	193
Role of zeolite-forming solution and wall rock composition	207
Supplement. X-ray powder patterns of natural and artificial zeolites	221
Literature	253
Subject index	273

Эрнест Эрнестович Сендеров,
Николай Иванович Хитаров

ЦЕОЛИТЫ, ИХ СИНТЕЗ
И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ
В ПРИРОДЕ 1

Утверждено к печати
Институтом геохимии
и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

Редактор издательства 1
А. И. Ж и л и н а

Переплет художника
Г. А. Астафьевой

Технические редакторы
Т. А. Прусанова
и Л. В. Логунова

Сдано в набор 23/VII 1969 г. Подписано к печати
4/II-1970 г. Формат 60x90^{1/16}. Т-00663. Бумага № 2
Усл. печ. л. 17,75. Уч.-изд. л. 17,1. Тираж 1250 экз.
Тип. зак. 2678 Цена 1 р. 91 коп.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука»
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
20	Подпись к рис. 13	сита	сита А
37	14 св.	титан	ТИТАН
38	7 св.	86	36
41	2 св.	(рис. 19, в)	(рис. 19, в)
65	Табл. 7, 2-я гр., 2 св.	O ₇	O ₇₂
126	Табл. 17, 1-я гр., 7 св.	K = FZ ()	K = F (Z)
175	9 св.	f (t)	f (T)
185	20—21 св.	ассоциирующим с ними минералам.	ассоциирующими с ними минералах.
203	13 св.	—3,66	—3,63

Сендеров, Хитаров, «Циолиты . . . »