

УДК 549.674.3(477.87)

Е.Е. Гречановская

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ МОРДЕНИТА $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{KAl}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ РУДОПРОЯВЛЕНИЙ ВОДИЦА И ЛЫПЧА (ЗАКАРПАТЬЕ)

Исследованы кристаллохимические особенности и термоустойчивость морденитовых пород месторождений Водица и Лыпча в Закарпатье. С помощью метода рентгеновской дифрактометрии исследована зависимость отношения значений интенсивности дифракционных пиков I_{111}/I_{311} от состава обменных катионов в клиноптилолитах. Установлено, что для Ca-Na клиноптилолитов отношение значений интенсивности равно 1,18–1,36, для натриевых — 1,36–1,77, а для кальциевых — 1,0–1,20. Показано, что мордениты месторождения Водица имеют Na-K состав обменных катионов, а месторождения Лыпча — Ca-Na. Содержание кремния в тетраэдрах (R) морденитов изменяется от 0,824 до 0,846, что характерно для морденитов вулканогенно-осадочных пород, а отношение Si/Al имеет несколько заниженное значение — 5,05–5,45 (Водица) и 4,95–5,14 (Лыпча). Исследование термоустойчивости морденитов показало, что несмотря на присутствие менее термоустойчивого клиноптилолита в породе структура морденита не испытывает существенных изменений до температуры 900 °С. Наибольшее сжатие структуры происходит при температуре 200 и 800 °С (сжатие до 1,4 %). После разрушения структуры морденита на рентгенограммах наблюдаются новообразования — α -кristобалит, кварц и полевой шпат.

Введение. Морденит относится к числу наиболее широко распространенных высококремнистых природных цеолитов. Чаще всего он встречается в виде микрокристаллических образований, возникших при изменении тонкодисперсного вулканического стекла туфов кислого состава. Это характерный минерал низкотемпературной стадии постмагматического изменения пород. Вулканические туфы, содержащие морденит, обнаружены в областях молодого вулканизма — в Закавказье, Закарпатье, Крыму, Средней Азии, на Дальнем Востоке, на Камчатке и на Курилах.

Вследствие своих структурных особенностей морденит относится к наиболее кислотоустойчивым цеолитам, что предопределяет его широкое использование в катализе, крекинге, изомеризации гидрокарбонатов, депарафинизации тяжелой нефти. Путем несложной кислотной обработки морденита можно существенно изменить его адсорбционные свойства, приблизив их к свойствам синтетических

цеолитов. Подобная активация морденита приводит к существенной очистке структурных каналов и к трех-четырекратному повышению его адсорбционных свойств.

Морденит — ромбический высококремнистый цеолит, имеющий идеальную кристаллохимическую формулу $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{KAl}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96} \times 28\text{H}_2\text{O}$ [6, 10, 14], пространственную группу $Cmcm$ [13] и параметры элементарной ячейки: $a = 1,813$, $b = 2,050$ и $c = 0,752$ нм. Однако, по данным ряда авторов [4, 18], пространственная группа $Cmcm$ в мордените может понижаться до нецентросимметричной $Cmc2_1$. Такое понижение симметрии связано с перераспределением внекаркасных катионов в структуре минерала [4]. В последнее время многие исследователи [4, 18] склонны считать пространственную группу $Cmc2_1$ наиболее верной для характеристики структуры морденита, однако для кристаллографических исследований при уточнении структуры морденита все еще используют пространственную группу $Cmcm$ [17, 19].

© Е.Е. Гречановская, 2010

Обладая системой открытых каналов (рис. 1), морденит может сорбировать молекулы диаметром до 4,2 Å, а водородная и аммониевая его обменные формы — значительное количество гексана при температуре ~450 °С. Поэтому в химической промышленности необходимо использовать морденит с высокой термоустойчивостью. Применение цеолитов в качестве адсорбента или катализатора полностью зависит от геометрии его каналов и распределения в них обменных катионов. Именно они определяют эффективный диаметр "входных окон". В структуре морденита внекаркасные катионы находятся в окружении молекул воды, которые создают "буфер" между катионами и кислородом каркаса. Вхождение крупных катионов в структуру морденита, хотя и изменяет положение молекул воды, но на состояние их подвижности влияет незначительно.

Важным химическим параметром структуры морденита служит отношение $R = \text{Si}/(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe})$, показывающее содержание кремния в тетраэдрических позициях. Для цеолитов это отношение составляет $0,5 < R < 0,87$. Используя этот параметр, Г. Готгарди [9] разделил цеолиты по степени Si/Al упорядочен-

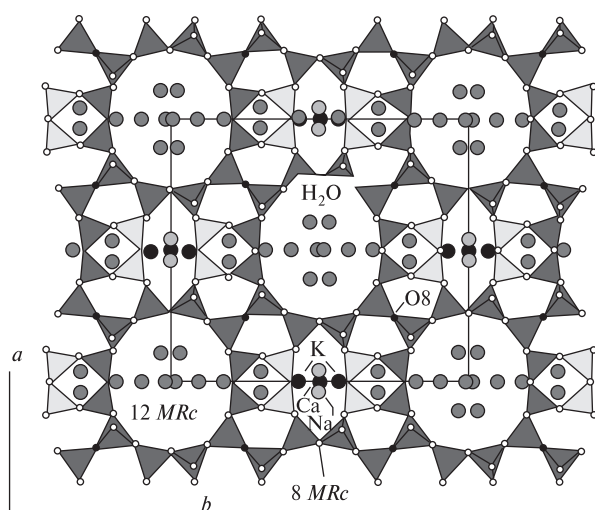


Рис. 1. Проекция структуры морденита на (001) [5, 6]. Распределение Si и Al в тетраэдрах разупорядочено, Al сконцентрирован в T3. Заселенность Ca^{2+} — до 50 %, K^+ — 25 и Na^+ — 50

Fig. 1. Projection of the structure of morденite into (001) [5, 6]. Si, Al distribution in tetrahedral sites is disordered. Al is concentrated in the T3 tetrahedra. Most non-framework cations are in the 8-member ring channels. Circles represent Ca^{2+} sites with about 50 % occupancy; K^+ with 25 % occupancy, and Na^+ with about 50 % occupancy

ности на три группы: 1 — "основные" цеолиты с $0,5 < R < 0,625$; 2 — "промежуточные" — с $0,625 < R < 0,75$ и 3 — "кислые" цеолиты с $R > 0,75$. Мордениты относятся к третьей группе — их параметр R варьирует, в зависимости от условий образования, от 0,8 до 0,86.

Поведение природных и синтетических морденитов при высокой температуре исследовано рядом авторов [8, 10, 11, 15, 16]. Изучение термоустойчивости морденитов кальциевого состава показало, что при температуре 750 °С их структура испытывает сжатие (до 1,9 %), а после 800 °С полностью разрушается [16].

Уточнения структуры морденитов разного состава, проведенные П. Симончич и Т. Армбрустером [18], показали, что часть катионов кальция (0,47) расположена в центре сильно сжатого канала 8 MRc, а вторая половина — в центре канала 12 MRc, где они находятся в окружении молекул воды. Катионы натрия и калия сконцентрированы в основном в канале 12 MRc и только их незначительное количество — в канале 8 MRc. В процессе дегидратации внекаркасные катионы перемещаются на новые позиции, принимая новую конфигурацию. В ходе дегидратации, в результате перемещения катионов кальция из центра канала 12 MRc (гидратированное состояние) ближе к атомам кислорода, конфигурация канала искажается, он приобретает эллипсоидальную форму. Иначе ведут себя катионы калия и натрия в структуре морденита. После полной дегидратации они остаются в центре канала 12 MRc, предотвращая деформацию и разрушение структуры.

В процессе дегидратации возможно возникновение дефектных слоев, вытянутых в направлении b . Однако они не влияют на конфигурацию канала 12 MRc, с которым связаны основные каталитические свойства морденита.

Изучая обратимые и необратимые процессы при нагревании, А. Альберти и Г. Веззалини [4] выделили четыре состояния цеолитов: 1 — обратимая дегидратация (регидратация), сопровождающаяся перегруппировкой внекаркасных катионов и оставшихся молекул воды (К-клиноптилолит, К-Na морденит); 2 — полная дегидратация, сопровождающаяся искажением каркаса и уменьшением объема ячейки (Ca-Na клиноптилолит); 3 — дегидратация при низкой температуре, часто сопровождающаяся значительным изменением каркаса и разрывом Т—О—Т связей до полной

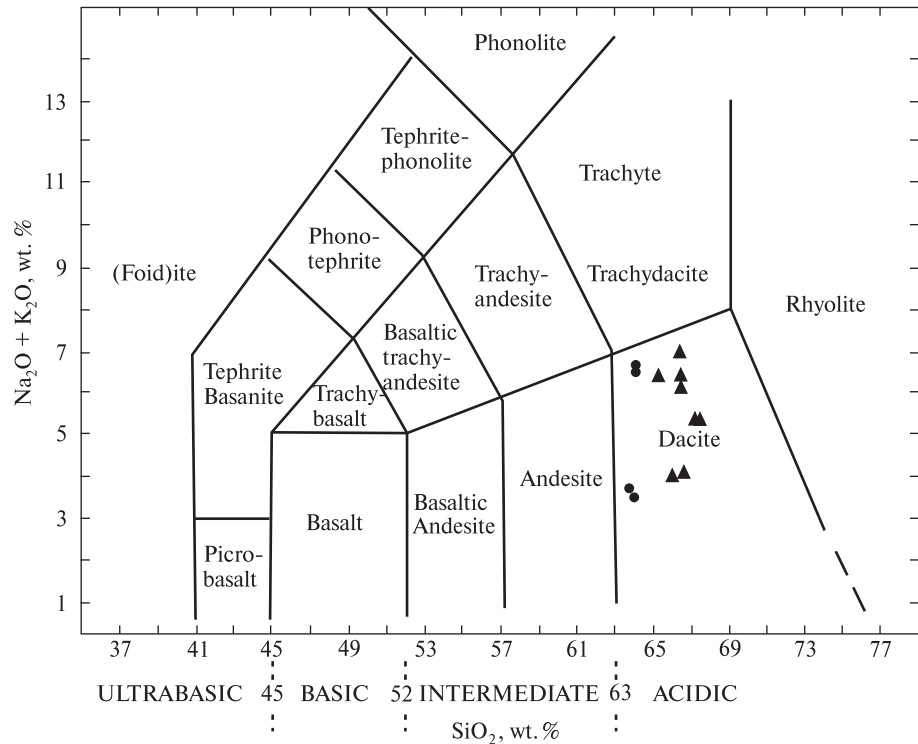


Рис. 2. Диаграмма кислотность — щелочность для морденитовых пород месторождений Водица (1) и Лыпча (2) [7]

Fig. 2. Acidity-alkalinity diagram for mordenite rocks of the Vodytsa (1) and Lypcha (2) [7]

дегидратации. При этом происходит разрушение структуры (гейландит).

Туфы Закарпатья (месторождения Водица и Лыпча), характеризующиеся высоким содержанием морденита, иногда содержат значительное количество клиноптилолита. Существование этих цеолитов связано со сходством физико-химических условий образования, а также с возможностью превращения клиноптилолита в более термостойчивый морденит [3]. Эти цеолиты различаются по структуре, сорбционным свойствам и термостойкости. Температура разрушения кристаллической структуры относится к основным параметрам, определяющим качество цеолитовых сорбентов и катализаторов. Поскольку на термостойкость морденитовых пород должен влиять их фазовый состав, необходимо установить зависимость физико-химических свойств морденитовых пород комплексного состава месторождений Водица и Лыпча от содержания в них клиноптилолита.

Целью данной работы было исследование некоторых кристаллохимических особенностей и термостойкости морденитовых пород Закарпатья (на примере месторождений Водица и Лыпча), которые часто содержат значительное количество клиноптилолита, а также выявить характер структурных изменений, происходящих при дегидратации.

Объекты и методы исследования. Для исследования были взяты представительные пробы морденитовых пород Закарпатья. Месторождение Водица расположено в северо-восточной, а месторождение Лыпча — северо-западной части Солотвинской впадины, породы образуют выдержанные пласты мощностью до нескольких метров или линзы с максимальной мощностью несколько десятков метров, протяженностью в сотни метров. Высокая концентрация морденита приурочена к отложениям неогеновых туфов новоселицкой свиты (гельвет). Это витрокластические до кристаллокластических плагиолипаритовые цеолитизированные туфы, на 80—85 % состоящие из цеолитов — морденита и клиноптилолита, плагиоклаза (андезин), кварца и слюды. Соотношение морденита и клиноптилолита в них варьирует.

Расчет соотношения содержания щелочей и глинозема показал, что исследуемые туфы представлены липарит-дацитами известково-щелочного ряда ($Al_2O_3 > Na_2O + K_2O$, но $\leq Na_2O + K_2O + 2CaO$) [2] с пониженным содержанием железа (от 0,5 до 1,0 вес. %).

На TAS-диаграмме (рис. 2) показано, что морденит-клиноптилолитовые туфы месторождений Водица и Лыпча попадают в поле дацитов. Рентгенофазовый анализ исследуемых проб показал, что морденитовая порода

имеет состав: морденит, клиноптилолит, полевой шпат и кварц (в малых количествах). Как следует из табл. 1, сумма оксидов одновалентных катионов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) в морденит-клиноптилолитовых туфах месторождения Водица (3,9—7,48 об. %) значительно превышает сумму двухвалентных ($\text{CaO} + \text{MgO}$), а отношение $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ равно 0,29—0,87. В морденит-клиноптилолитовых туфах месторождения Лыпча оксиды двухвалентных катионов преобладают. В них отношение $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ равно 0,67—1,17. Все образцы содержат BaO.

Изучение химического состава цеолитов. Мономинеральные фракции морденита были отобраны из легкой фракции морденит-клиноптилолитовых туфов после ее обогащения. Состав морденитов определяли с помощью метода микрозондового анализа в ТЦ НАН Украины на приборе JXA-8200 (аналитик В.Б. Соболев), результаты приведены в табл. 2. Кристаллохимические коэффициенты рассчитаны на 96 атомов кислорода (табл. 3). Ошибку общего баланса расчетных коэффициентов определяли по формуле: $E = \text{Al}(+\text{Fe}^{3+}) - \text{Al}_{\text{теор}}/\text{Al}_{\text{теор}}$, где $\text{Al}_{\text{теор}} = SM(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) + 2SD(\text{CaO} + \text{MgO})$ [15].

Поскольку в морденитовых породах в виде примесей присутствуют клиноптилолит, полевой шпат (преимущественно плагиоклаз, реже адуляр) и кварц, выделение монофракции морденита для микрозондового анализа не всегда возможно (тонкозернистые до микрозернистых агрегаты). Поэтому автором была предложена методика определения состава обменных катионов по данным дифрактометрии клиноптилолита.

При рентгеновском исследовании клиноптилолитов месторождения Сокирница было отмечено, что отношение значений относительной интенсивности двух рефлексов I_{111}/I_{311} меняется при изменении состава обменных катионов. Для изучения состава клиноптилолитов методом рентгенометрии были получены их обменные Na-, Ca- и K-формы (пробы обменных форм были получены в лаборатории отдела геохимии техногенных металлов и аналитической химии, аналитик И.Н. Котвицкая). Для этого были взяты практически мономинеральные клиноптилолитовые туфы месторождения Сокирница (ЗК-9), содержащие в виде примеси до 5—9 % кварца, состав которого приведен в табл. 4, и монофракция чистого клиноптило-

Таблица 1. Химический состав морденитовых пород (легкая фракция) месторождений Водица и Лыпча
Table 1. Chemical composition of mordenite rocks (the floating fraction) of the Voditsa and Lypcha deposits

Компонент	Водица							Лыпча		
	В-7/94	В-8/94	В-12/94	В-21/94	231/3	231/8	231/9	Л-3/94	Л-8/94	Л-10/94
SiO ₂	66,93	66,95	66,96	66,48	65,72	65,91	66,73	64,82	64,25	64,2
TiO ₂	0,12	0,11	0,13	0,15	0,10	0,14	0,18	0,00	0,19	0,22
Al ₂ O ₃	10,93	10,98	11,28	11,18	11,38	11,68	11,32	11,03	11,62	11,32
Fe ₂ O ₃ FeO	0,98	0,88	0,90	1,02	1,00	0,96	0,96	0,48	0,50	0,55
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	0,49	0,49	0,41	0,41	0,65	0,41	0,16	0,65	0,73	0,9
CaO	2,83	2,81	3,30	3,54	3,30	3,03	2,03	3,76	3,42	3,89
Na ₂ O	2,38	2,28	2,84	3,36	2,46	2,66	5,24	2,00	2,00	2,28
K ₂ O	4,00	4,00	2,20	1,9	2,08	4,20	2,24	4,60	1,90	1,82
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
H ₂ O	10,96	11,04	11,66	11,63	13,4	10,54	10,68	12,37	15,02	14,5
<i>Сумма</i>	99,66	99,58	99,72	99,71	100,13	99,57	99,58	99,75	99,67	99,72
Na ₂ O + K ₂ O	6,38	6,28	5,04	5,26	4,54	6,86	7,48	6,60	3,9	4,1
CaO + MgO + MnO/ Na ₂ O + K ₂ O	0,52	0,52	0,736	0,75	0,87	0,83	0,29	0,67	1,06	1,17

Примечание. Анализы выполнены в лаборатории отдела геохимии техногенных металлов и аналитической химии ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины (аналитик А.В. Ренкас).

лита месторождения Шивиртуй, состав которого — $(\text{Mg}_{1,0}\text{Ca}_{1,08}\text{Na}_{1,01}\text{K}_{0,98})_{4,08}[\text{Si}_{24,81}\text{Al}_{7,35} \times \times \text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Пробу клиноптилолита (до 4 г) помещали в 1 М раствор NaCl, KCl, NH_4Cl и CaCl_2 (100 мл). Насыщение проводили при температуре 90 °С в течение одной недели — для К-формы и двух недель — для Са- и Na-форм. Полноту обмена проверяли с помощью химического анализа пробы.

Рентгеновский анализ. Для определения параметров элементарной ячейки ионообменных форм клиноптилолитов, а также исследуемых морденитов месторождений Водица и Лыпча образцы сканировали на дифрактометре ДРОН-2, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение со скоростью 0,5°/мин. Параметры элементарной ячейки рассчитывали с использованием 21 рефлекса

Таблица 2. Химический состав, параметры элементарной ячейки и атомные отношения морденитов месторождений Водица и Лыпча

Table 2. Chemical composition, unit cell parameters and atomic relations of mordenites of the Voditsa and Lypcha deposits

Компонент	Водица							Лыпча		
	В-7/94	В-8/94	В-12/94	В-21/94	231/3	231/8	231/9	Л-3/94	Л-8/94	Л-10/94
SiO ₂	67,79	66,95	66,95	65,68	65,72	65,91	65,54	62,55	64,25	64,2
TiO ₂	0,00	0,11	0,13	0,15	0,1	0,14	0,00	0,01	0,19	0,22
Al ₂ O ₃	10,41	11,48	11,78	11,28	10,78	11,08	10,99	11,24	11,62	11,52
Fe ₂ O ₃	0,09	0,88	0,90	1,02	1,00	0,96	0,03	0,10	0,5	0,55
FeO										
MnO	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02
MgO	0,02	0,49	0,41	0,41	0,65	0,41	0,02	0,8	0,73	0,9
CaO	0,82	2,81	3,3	3,54	3,02	2,6	0,51	3,3	3,3	3,89
Na ₂ O	4,24	2,15	1,85	2,06	1,7	1,66	5,87	1,16	1,35	1,1
K ₂ O	1,20	1,8	1,95	0,8	1,2	2,8	0,19	0,68	1,5	0,52
P ₂ O ₅	0,08	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,06	0,16	0,02	0,02
BaO	0,08	0,05	0,04	0,08	0,10	0,04	0,00	0,202	0,09	0,03
SO ₃	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01	—	—
Сумма	84,74	86,59	87,10	85,06	85,19	85,64	83,22	80,22	83,57	82,97
Na ₂ O+K ₂ O	5,44	4,28	4,05	2,86	2,9	4,46	6,06	1,84	2,85	1,62
Ca + Mg + Mn/ Na ₂ O + K ₂ O	0,15	0,77	0,92	138	1,26	0,67	0,09	0,51	1,41	2,96
a, нм	1,812(11)	1,810(12)	1,813(22)	1,810(10)	1,808(15)	1,812(11)	1,817(17)	1,816(21)	1,818(20)	1,814(15)
b, нм	2,042(11)	2,050(9)	2,037(21)	2,050(10)	2,050(12)	2,047(10)	2,043(13)	2,039(18)	2,044(13)	2,047(13)
c, нм	0,751(2)	0,753(4)	0,752(3)	0,751(1)	0,751(3)	0,752(3)	0,751(3)	0,751(2)	0,751(3)	0,750(3)
V, нм ³	2,778(4)	2,795(3)	2,776(7)	2,786	2,783(5)	2,788(4)	2,79(5)	2,785	2,793(8)	2,785
Si ⁴⁺	40,657	39,579	39,388	39,492	39,812	39,658	40,064	39,558	39,322	39,336
Ti ⁴⁺	0,002	0,049	0,058	0,068	0,046	0,063	0	0,005	0,087	0,101
Al ³⁺	7,354	7,994	8,163	7,989	7,692	7,853	7,913	8,373	8,377	8,314
Fe ²⁺	0,040	0,389	0,396	0,458	0,453	0,432	0,014	0,047	0,229	0,252
Mn ²⁺	0,005	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010	0	0,005	0,010	0,010
Mg ²⁺	0,018	0,432	0,359	0,367	0,587	0,368	0,018	0,754	0,666	0,822
Ca ²⁺	0,527	1,780	2,080	2,281	1,960	1,676	0,334	2,236	2,164	2,554
Na ⁺	4,930	2,464	2,110	2,401	1,997	1,936	6,957	1,422	1,602	1,307
K ⁺	0,918	1,357	1,463	0,613	0,927	2,148	0,148	0,548	1,171	0,406
P ⁵⁺	0,040	0,010	0,01	0,010	0,010	0,009	0,03	0,086	0,010	0,010
Ba ²⁺	0,019	0,011	0,009	0,019	0,024	0,02	—	0,05	0,022	0,007
E, %	6,54	1,7	1,3	1,6	1,6	1,4	1,5	5,9	2,05	1,2

Примечание. Анализы выполнены в ТЦ НАН Украины на приборе JXA-8200 (аналитик В.Б. Соболев).

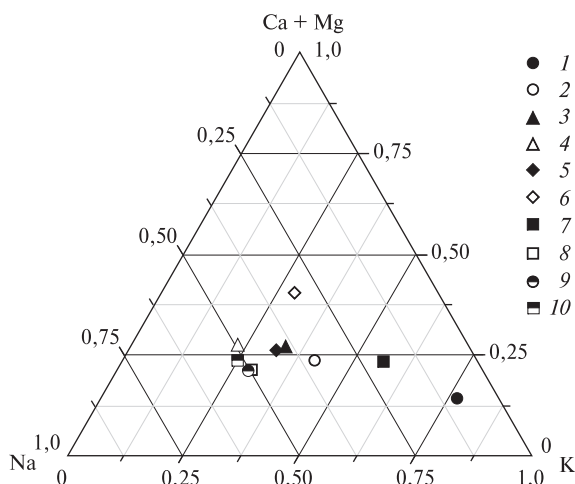


Рис. 3. Диаграмма состава обменного комплекса морденитовых туфов месторождений Водица и Лыпча. Образец: 1 – В-7/94, 2 – В-8/94, 3 – В-12/94, 4 – В-21/94, 5 – В-231/3, 6 – В-231/8, 7 – В-231/9, 8 – Л-3/94, 9 – Л-8/94, 10 – Л-10/94

Fig. 3. The diagram of the exchange complex for mordenite tuffs of the Voditsa and Lypcha deposits. Sample: 1 – В-7/94, 2 – В-8/94, 3 – В-12/94, 4 – В-21/94, 5 – В-231/3, 6 – В-231/8, 7 – В-231/9, 8 – Л-3/94, 9 – Л-8/94, 10 – Л-10/94

по программе X-RAY. Для определения состава ионообменных форм клиноптилолита сканировали два дифракционных рефлекса в области углов 16,9–17,5° 2θ с d = 5,24 (311̄) и d = 5,11 (111) соответственно.

При исследовании термоустойчивости морденитов образцы нагревали в муфельной печи при температуре 200, 300, 400, 500, 600, 700,

800 и 900 °С в течение двух–трех часов с последующим медленным охлаждением. Для исходного и нагретых при фиксированной температуре образцов морденита рассчитаны параметры элементарной ячейки. Также были исследованы процессы дегидратации-регидратации морденитовой породы при нагреве.

Обсуждение результатов исследований. Химический состав морденитов, а также кристаллохимические коэффициенты, рассчитанные на 92 атома кислорода, приведены в табл. 2. Рассчитанная ошибка химического анализа (E, %) не превышает 10 % и варьирует от 1,2 до 6,54, что вполне допустимо. Кристаллохимические формулы морденитов приведены в табл. 3, из которой видно, что такой важный параметр термоустойчивости, как Si/Al отношение, изменяется в широких пределах — от 4,83 до 5,17 в водицких морденитах (исключение составляет обр. В-7/94, в котором Si/Al = 5,53) до 4,69–4,73 в морденитах Лыпчи.

Параметр R = Si/(Si + Al + Fe) меняется от 0,82 до 0,846 и соответствует допустимому значению для цеолитов группы морденита (0,80–0,85) [9].

Состав обменных катионов определяли по результатам микронзондового анализа и рентгеновской дифрактометрии. По данным микронзондового анализа, обменный комплекс характеризуется преобладанием натрия над кальцием в морденитах Водицы (исключение составляют обр. В-12 и В-21/94, в которых со-

Таблица 3. Кристаллохимические коэффициенты морденитов месторождений Водица и Лыпча
Table 3. Crystal chemistry coefficients of mordenites of the Voditsa and Lypcha deposits

Образец	Кристаллохимическая формула	Si/Al	Si/(Si+Al)	SD	SD/SM
<i>Водица</i>					
В-7/94	(Na _{4,93} K _{0,92} Mg _{0,02} Mn _{0,01} Ca _{0,53} Ba _{0,02}) _{6,43} [(Si _{40,66} Al _{7,35} Fe _{0,04} Ti _{0,01}) _{48,06} O ₉₆] · nH ₂ O	5,53	0,846	0,569	0,097
В-8/94	(Na _{2,46} K _{1,36} Mg _{0,43} Mn _{0,01} Ca _{1,78} Ba _{0,01}) _{6,05} [(Si _{39,58} Al _{7,99} Fe _{0,39} Ti _{0,05}) _{48,01} O ₉₆] · nH ₂ O	4,95	0,824	2,233	0,584
В-12/94	(Na _{2,11} K _{1,46} Mg _{0,36} Mn _{0,01} Ca _{2,08} Ba _{0,01}) _{6,03} [(Si _{39,39} Al _{8,06} Fe _{0,40} Ti _{0,06}) _{47,91} O ₉₆] · nH ₂ O	4,83	0,82	2,458	0,688
В-21/94	(Na _{2,40} K _{0,61} Mg _{0,37} Mn _{0,01} Ca _{2,28} Ba _{0,02}) _{5,69} [(Si _{39,49} Al _{7,99} Fe _{0,46} Ti _{0,07}) _{48,01} O ₉₆] · nH ₂ O	4,94	0,822	2,677	0,888
В-231/3	(Na _{2,0} K _{0,93} Mg _{0,59} Mn _{0,01} Ca _{1,96} Ba _{0,02}) _{5,51} [(Si _{39,81} Al _{7,69} Fe _{0,45} Ti _{0,05}) _{48,0} O ₉₆] · nH ₂ O	5,17	0,829	2,581	0,883
В-231/8	(Na _{1,94} K _{2,15} Mg _{0,37} Mn _{0,01} Ca _{1,68} Ba _{0,02}) _{6,17} [(Si _{39,66} Al _{7,85} Fe _{0,43} Ti _{0,06}) _{48,0} O ₉₆] · nH ₂ O	5,05	0,826	2,074	0,508
В-231/9	(Na _{6,957} K _{0,148} Mg _{0,018} Ca _{0,334}) _{7,454} [(Si _{40,064} Al _{7,913} Fe _{0,014}) _{47,991} O ₉₆] · nH ₂ O	5,06	0,835	0,352	0,05
<i>Лыпча</i>					
Л-3/94	(Na _{1,42} K _{0,55} Mg _{0,75} Mn _{0,01} Ca _{2,24} Ba _{0,05}) _{5,02} [(Si _{39,56} Al _{8,37} Fe _{0,05} Ti _{0,01}) _{47,99} O ₉₆] · nH ₂ O	4,72	0,824	3,397	1,72
Л-8/94	(Na _{1,60} K _{1,17} Mg _{0,67} Mn _{0,01} Ca _{2,16} Ba _{0,02}) _{5,63} [(Si _{39,32} Al _{8,38} Fe _{0,23} Ti _{0,09}) _{48,02} O ₉₆] · nH ₂ O	4,69	0,819	2,862	1,032
Л-10/94	(Na _{1,31} K _{0,41} Mg _{0,82} Mn _{0,01} Ca _{2,55} Ba _{0,01}) _{5,11} [(Si _{39,34} Al _{8,31} Fe _{0,25} Ti _{0,10}) _{48,0} O ₉₆] · nH ₂ O	4,73	0,819	3,393	1,98

Примечание. SD — сумма одновалентных катионов, SM — сумма двухвалентных катионов.

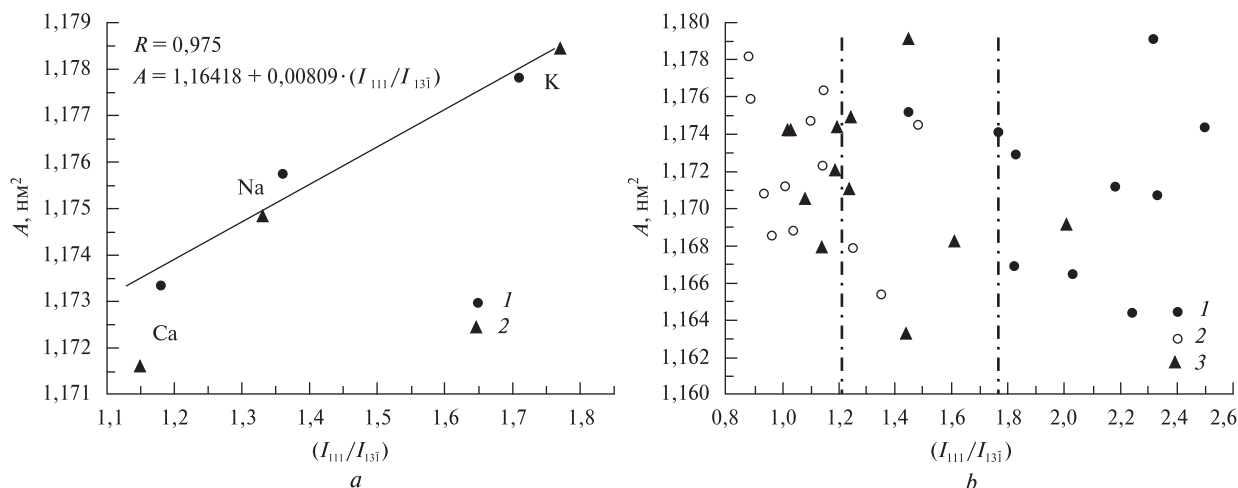


Рис. 4. Зависимость метрики ячейки от значения отношения I_{111}/I_{311} в ионообменных формах (а) (месторождения: 1 — Сокирница, 2 — Шивыртуй, Россия) и в природных клиноптилолитах (б) (месторождения: 1 — Водица, скв. 231; 2 — Лыпча, 3 — Водица, обр. В-1—В-21)

Fig. 4. Dependence of unit cell parameters on the I_{111}/I_{311} relation in the ion-exchange forms of (a) (deposits: 1 — the Sokyrnitsya, 2 — the Shyvyrtuy, Russia) and in natural clinoptilolites (b) (deposits: 1 — the Voditsa, borehole 231; 2 — the Lypcha; 3 — the Voditsa, samples B-1—B-21)

держание кальция повышено). Следует обратить внимание на повышенное содержание калия в образцах скв. 231 (обр. № 3 и 8). В обр. 231/8 содержание калия равно 2,15 ф. е. На диаграмме состава обменного комплекса (рис. 3) видно, что мордениты Лыпчи и Водицы (обр. В-21 и В-12) попадают в поле

кальций-натриевого состава, а остальные мордениты Водицы (скв. 231) — натрий-калиевого. Только один образец (В-7/94) попадает в поле натриевых морденитов.

Как уже отмечалось, состав обменных катионов можно определить, используя данные дифрактометрического спектра клиноптило-

Таблица 4. Химический состав исследуемых клиноптилолитов

Table 4. Chemical composition of investigated clinoptilolites

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Сумма
Сокирница, ЗК-9	65,88	11,85	1,10	0,02	0,57	1,53	3,20	15,55	99,7
Шивыртуй	60,81	15,3	2,45	1,65	2,48	1,28	1,89	13,48	99,34

Таблица 5. Значения отношения относительных интенсивностей рефлексов I_{111}/I_{311} для обменных Na-, Ca- и K-форм клиноптилолитов

Table 5. The ratios of relative intensities of reflexes I_{111}/I_{311} for the Na-, Ca- and K-exchanged forms of clinoptilolites

Ионообменные формы					
Na		K		Ca	
2θ	I_{111}/I_{311}	2θ	I_{111}/I_{311}	2θ	I_{111}/I_{311}
<i>Месторождение Сокирница, обр. ЗК-9 (Si/Al ≈ 3,84)</i>					
16,86, 17,26	1,36	16,91, 17,31	1,71	16,89, 17,39	1,18
<i>Месторождение Шивыртуй (Si/Al = 4,02)</i>					
16,94, 17,29	1,33	16,89, 17,39	1,77	16,89, 17,29	1,15

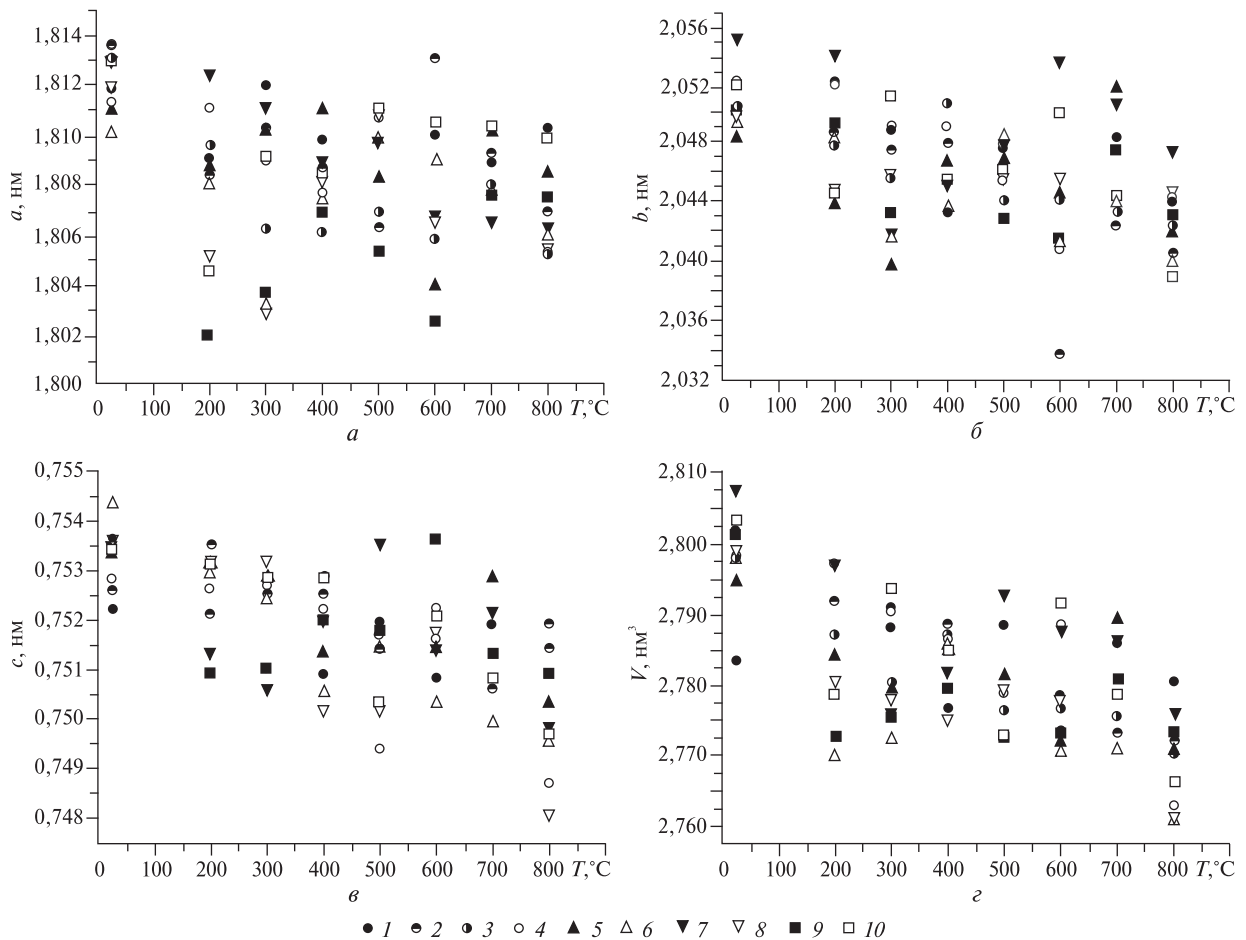


Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры в морденитах месторождений Водица и Лыпча. Образцы: 1 – В-7/94, 2 – В-8/94, 3 – В-12/94, 4 – В-21/94, 5 – В-231/3, 6 – В-231/8, 7 – В-231/9, 8 – Л-3/94, 9 – Л-8/94, 10 – Л-10/94

Fig. 5. Dependence of unit cell parameters on temperature in mordenites of the Voditsa and Lypcha deposits. Sample: 1 – В-7/94, 2 – В-8/94, 3 – В-12/94, 4 – В-21/94, 5 – В-231/3, 6 – В-231/8, 7 – В-231/9, 8 – Л-3/94, 9 – Л-8/94, 10 – Л-10/94

лита — одного из породообразующих минералов цеолитовых туфов Закарпатья. Для этого были рассчитаны отношения значений относительной интенсивности пиков дифракционных рефлексов $I_{111}/I_{31\bar{1}}$ всех ионообменных форм, которые приведены в табл. 5. На рис. 4, а показана линейная зависимость ($R = 0,975$) рассчитанных отношений значений относительной интенсивности $I_{111}/I_{31\bar{1}}$ обменных форм клиноптилолитов (месторождения Сокирница и Шивыртуй) от их метрики ячейки A ($A = a \cdot c \cdot \sin \beta$, nm^2). На графике можно выделить три области клиноптилолитов: кальций-натриевую с отношением $I_{111}/I_{31\bar{1}}$, равным 1,18–1,36, натрий-калиевую — 1,36–1,77 и кальциевую — 1,0–1,20. В условно выделенные области (поля клиноптилолитов) были нанесены значения относительной интенсив-

ности клиноптилолитов месторождений Водица и Лыпча (рис. 4, б): клиноптилолиты Лыпча попадают в поле кальциевых и кальций-натриевых клиноптилолитов, часть водичских клиноптилолитов (обр. В-7–В-12) — в поле натрий-калиевых, а другая часть (обр. скв. 231, Водица) — калиевых клиноптилолитов. Полученный состав обменных катионов месторождений Водица и Лыпча хорошо согласуется с результатами микронзондового анализа, проведенного для морденитов исследуемых проб, рассмотренных выше (рис. 3), которые представлены натрий-калиевой и кальций-натриевой формами обменных катионов.

С помощью рентгеновского анализа прокаленных образцов морденита не было обнаружено существенных изменений параметров

Таблица 6. Рентгенометрические данные термической устойчивости и параметры элементарной ячейки морденитов месторождений Водица и Лыпча

Table 6. X-ray data of thermal resistance and unit cell parameters of mordenites of the Voditsa and Lypcha deposits

Температура, °С	Водица											
	В-7/94				В-8/94				В-12/94			
	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³	a, нм	b, нм	c, нм	V, нм ³
Исх.	1,8119(11)	2,0421(11)	0,7522(2)	2,7832	1,8136(9)	2,0477(5)	0,7533(3)	2,8014	1,8131(16)	2,0503 (9)	0,7526 (6)	2,7977
200	1,809(15)	2,052(16)	0,7521(7)	2,7918	1,8084(20)	2,0486(11)	0,7535(8)	2,7915	1,8096(22)	2,0477(20)	0,7521(9)	2,7869
300	1,812(24)	2,0488(20)	0,751(10)	2,7880	1,8103(10)	2,0475(15)	0,7529(6)	2,7907	1,8062(22)	2,0455(20)	0,7525(9)	2,7802
400	1,8098(19)	2,0433(16)	0,7509(7)	2,7768	1,8087(21)	2,0479(21)	0,7528(9)	2,7884	1,8061(13)	2,0506(12)	0,7525(6)	2,7869
500	1,811(22)	2,0477(20)	0,7519(9)	2,7883	1,8063(26)	2,0456(26)	0,7514(11)	2,7764	1,8069(24)	2,0441(21)	0,7517(9)	2,7764
600	1,810(24)	2,0443(21)	0,7508(9)	2,7781	1,8131(13)	2,0337(30)	0,7521(5)	2,7732	1,8058(24)	2,0441(18)	0,7522(8)	2,7766
700	1,8089(24)	2,0483(21)	0,7519(7)	2,7859	1,8093(25)	2,0423(25)	0,7506(11)	2,7732	1,808(14)	2,0433(22)	0,7513(4)	2,7755
800	1,8103(24)	2,044(22)	0,7514(9)	2,7804	1,8069(19)	2,0504(19)	0,7519(8)	2,7721	1,8052(14)	2,0424(22)	0,7514(4)	2,7704
900	Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат				Структура разрушена, новообразования — α-кристобалит, кварц, полевой шпат				Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат			
Водица												
В-21/94				В-231/3				В-231/8				
Исх.	1,8113(10)	2,0521 (10)	0,7528(10)	2,7981	1,811(8)	2,0482(5)	0,7533(3)	2,7942	1,810(26)	2,0492(16)	0,7543(10)	2,7977
200	1,8111(22)	2,0519(19)	0,7526(8)	2,7968	1,8087(21)	2,0437(20)	0,7531(8)	2,7838	1,808(16)	2,0482(19)	0,7529(4)	2,7881
300	1,809(23)	2,0491(20)	0,7527(9)	2,7901	1,8101(27)	2,0396(15)	0,7528(9)	2,7792	1,803(26)	2,0418(23)	0,7524(10)	2,7698
400	1,8077(19)	2,049(17)	0,7522(8)	2,7861	1,8111(10)	2,0467(7)	0,7513(4)	2,7849	1,8075(21)	2,0435(19)	0,7505(9)	2,7722
500	1,8107(2)	2,0478(3)	0,7494(1)	2,7787	1,8082(21)	2,0468(19)	0,7514(8)	2,7809	1,8098(24)	2,0484(20)	0,7514(11)	2,7856
600	1,8105(8)	2,0448(21)	0,7511(4)	2,7880	1,8039(21)	2,0444(18)	0,7516(8)	2,7718	1,8089(19)	2,0412(17)	0,7503(9)	2,7703
700	—	—	—	—	1,8101(17)	2,0468(16)	0,7528(7)	2,7890	1,8077(18)	2,0438(16)	0,7499(7)	2,7706
800	1,8053(25)	2,0442(24)	0,7487(12)	2,7630	1,8084(23)	2,0419(20)	0,7503(9)	2,7705	1,8059(10)	2,0399(18)	0,7495(4)	2,7611
900	Структура разрушена, новообразования — α-кристобалит				Структура разрушена, новообразования — кварц, α-кристобалит, полевой шпат				Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат			
Водица						Лыпча						
В-231/9				Л-3/94				Л-8/94				
Исх.	1,813 (16)	2,055 (14)	0,7535(7)	2,8073	1,8041(20)	2,0496(22)	0,7536(9)	2,7988	1,813 (16)	2,0501(17)	0,7536(12)	2,801
200	1,8125(20)	2,0539(6)	0,7513(4)	2,7968	1,8052(14)	2,0449(15)	0,7532(6)	2,7804	1,8019(23)	2,0492(14)	0,7509(6)	2,7727
300	1,8112(23)	2,0419(20)	0,7506(11)	2,7759	1,8028(21)	2,0459(21)	0,7532(9)	2,7781	1,8036(23)	2,0492(20)	0,751(9)	2,7756
400	1,8089(10)	2,045(16)	0,752(4)	2,7818	1,8082(23)	2,0457(17)	0,7502(7)	2,7750	1,8069(19)	2,0456(20)	0,752(8)	2,7795
500	1,8098(19)	2,0479(17)	0,7535(8)	2,7927	1,8109(17)	2,0457(17)	0,7502(7)	2,7792	1,8053(15)	2,0428(13)	0,7518(6)	2,7725
600	1,8068(24)	2,0535(17)	0,7514(11)	2,7878	1,8066(20)	2,0454(20)	0,7517(9)	2,7777	1,8025(17)	2,0415(16)	0,7536(7)	2,7731
700	1,8066(15)	2,0506(22)	0,7521(6)	2,7862	—	—	—	—	1,8076(8)	2,0475(14)	0,7513(5)	2,7806
800	1,8083(24)	2,0475(23)	0,7498(16)	2,7761	1,8054(13)	2,0446(22)	0,7481(8)	2,7615	1,8075(12)	2,043(19)	0,7509(7)	2,7729
900	Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат				Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат				Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат			
Лыпча												
Л-10/94												
Исх.	1,813 (9)	2,0519(6)	0,7534(3)	2,8027								
200	1,8045(6)	2,0446(5)	0,7541(3)	2,7785								
300	1,8091(22)	2,0511(8)	0,7528(4)	2,7934								
400	1,8085(20)	2,0455(15)	0,7528(7)	2,7848								
500	1,8111(21)	2,0460(11)	0,7483(9)	2,7728								
600	1,8105(15)	2,0499(13)	0,7521(8)	2,7913								
700	1,8103(19)	2,0443(16)	0,7508(7)	2,7785								
800	1,8099(12)	2,0389(17)	0,7497(3)	2,7665								
900	Структура разрушена, новообразования — кварц, полевой шпат											

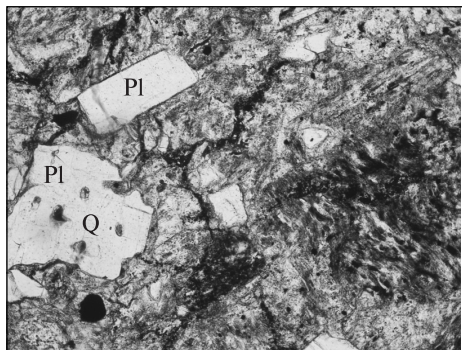


Рис. 6. Измененный образец морденита после прогрева при температуре 900 °С. Новообразования: крупные зерна полевого шпата, кварц, аморфная фаза (никколи скрещены, ув. 20)

Fig. 6. Changed mordenite sample after heating at a temperature of 900 °С. New formations: coarse grains of feldspar, quartz and amorphous phase (crossed nicol, $\times 20$)

элементарной ячейки. Интенсивность дифракционных линий морденита до температуры 700–800 °С изменяется незначительно. Иначе ведут себя клиноптилолиты. Интенсивность их дифракционных линий (Водица) уже при 600–700 °С начинает ослабевать, а при 800 °С они исчезают совсем (натрий-калиевая форма). Исключение составляет обр. В-21/94, интенсивность дифракционных линий которого уже при температуре 700 °С исчезает (кальций-натриевая форма). Так же ведут себя и клиноптилолиты Лыпча.

Сжатие элементарной ячейки происходит плавно и незначительно (табл. 6; рис. 5, а–в) и составляет 1,4 %. Наибольшее сжатие испытывают лыпчинские мордениты и обр. В-21/94 Водицы (рис. 5, а, в, г) при температуре 200, 300 и 600 °С. Параметры *b* и *c* слабо меняются (рис. 5, б, в). Наибольший разброс точек характерен для параметра *a* (рис. 5, а). Следует отметить, что наибольшее уменьшение объема элементарной ячейки наблюдается при температуре 200 и 800 °С (рис. 5, г). Первый минимум соответствует дегидратации (эндотермический эффект с максимумом при 180–200 °С), а второй характеризует разрушение структуры (экзотермический эффект с максимумом при 930 °С) [1].

Наибольшее сжатие ячейки при температуре 800 °С испытывают мордениты Лыпча и только один обр. В-21/94 из месторождения Водица. Интенсивность дифракционных линий морденита падает. Их объем уменьшается на 0,04 нм. Подобное сжатие ячейки, возможно, связано с разрушением клиноптилолита.

В целом же структура морденита при нагреве до температуры 900 °С не испытывает существенных изменений. Это объясняется особенностями структуры морденита. Имея более широкие каналы, чем клиноптилолит, морденит обладает способностью к быстрой регидратации, поэтому его структура не испытывает сжатия до температуры 900–950 °С. Как показывают результаты исследования (табл. 6; рис. 5, г), в интервале значений температуры 500–700 °С происходят процессы регидратации. Как отмечали А. Альберто и Г. Веззалини [4], полная дегидратация в морденитах не сопровождается искажением каркаса и процессы регидратации в них происходят быстро.

После нагрева образцов при температуре 900 °С структура морденита разрушается. На рентгенограмме наблюдаются рефлексы α -кристаллита, кварца и полевого шпата (табл. 6).

Исследования термоустойчивости морденитовой породы месторождений Водица и Лыпча показали, что присутствие клиноптилолита (до 20 %) в образце очень слабо влияет на его термоустойчивость. Наибольшие изменения испытывают мордениты месторождения Лыпча, однако они незначительны и не меняют геометрию каркаса.

Дополнительно было проведено микроскопическое исследование новых фаз, образовавшихся после термического разрушения морденита и клиноптилолита. Для решения этой задачи были вырезаны пластинки (обр. В-7) толщиной 5–10 мм. Одна из них была прогрета при температуре 900 °С в течение трех-четырёх часов. В исходном состоянии морденитовая порода, на 80–85 % сложенная цеолитами (морденит, клиноптилолит), имеет витро-кристаллокластическую структуру. После прогрева при 900 °С образец содержит кварц, полевой шпат и аморфную фазу (рис. 6). Под биноклем видны относительно крупные зерна кварца и полевого шпата. Результаты микроскопии прогретых морденитов хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа морденитов месторождений Водица и Лыпча, приведенных в табл. 6.

Таким образом, изучение кристаллохимических особенностей морденитов месторождений Водица и Лыпча показало, что содержание кремния в тетраэдрических позициях (параметр *R*) меняется в пределах 0,824–0,846, что характерно для морденитов вулканогенно-

осадочных пород. Значение отношения Si/Al в морденитах несколько занижено. Оно меняется от 5,05 до 5,45 (месторождение Водица) и от 4,95 до 5,14 (месторождение Лыпча).

Исследование обменного комплекса монофракций морденитов (микронзондовый и рентгеновский анализы) месторождений Водица и Лыпча показало, что они имеют разный состав. Если в водицких морденитах преобладает натрий-калиевый состав обменного комплекса, то в лыпчинских, наоборот, кальций-натриевый. Исключение составляет обр. В-21/94 (месторождение Водица), имеющий кальций-натриевый состав. Такое различие в составе обменного комплекса оказывает свое влияние на термостойкость исследуемых морденитов. Обменные катионы, в силу разного положения в структуре морденита, по-разному ведут себя при дегидратации. Катионы кальция перемещаются из центра большого канала 12 *MRC* к атомам кислорода канала 8 *MRC*. При этом заселенность позиций Ca (2) уменьшается наполовину [11]. Поэтому наблюдается незначительное сжатие элементарной ячейки в морденитах Лыпчи, в результате чего объем ячейки уменьшается на 1,4 %. Иначе ведут себя ионы натрия и калия. При полной дегидратации ионы натрия остаются в центре канала 12 *MRC*. Поэтому сжатие ячейки практически не наблюдается [12]. В связи с этим при полной дегидратации в водицких морденитах не наблюдаются структурные изменения в элементарной ячейке морденита и

ее объем остается неизменным до температуры 900 °С. Исключение составляет только обр. В-21/94, который ведет себя так же, как и лыпчинские мордениты (рис. 5). Следует отметить, что процессы регидратации в морденитах происходят быстро и при этом искаженный каркас не наблюдается.

Выводы. Результаты исследования термостойкости морденит-клиноптилолитовых туфов (легкая фракция) месторождений Водица и Лыпча показали, что несмотря на присутствие в туфе менее термостойчивого клиноптилолита, порода в целом обладает высокой термостойкостью и может служить основой для производства эффективных адсорбентов с молекулярно-ситовыми свойствами. Поскольку при кислотном модифицировании клиноптилолитовая составляющая породы будет претерпевать заметные разрушения и повышение температуры ускорит этот процесс, а морденит при высоких значениях температуры сохраняет свою структуру, будет происходить частичное растворение породы и обогащение ее морденитом. При этом адсорбционные и каталитические свойства клиноптилолит-морденитового туфа значительно улучшатся.

Автор благодарит канд. геол.-минерал. наук В.С. Мельникова (Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины) и д-ра геол.-минерал. наук А.А. Вальтера (Ин-т физики НАН Украины) за предоставленные для исследования образцы клиноптилолит-морденитовых пород Водицы и Лыпчи.

Белицкий И.А. Термограммы катионзамещенных форм природных морденитов // Геология и геофизика. — 1971. — № 3. — С. 141—145.

Наседкин В.В. Петрогенезис кислых вулканитов. — М.: Наука, 1975. — 203 с.

Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. — М.: Наука, 1970. — 284 с.

Alberti A., Davoli P., Vezzalini G. The crystal structure refinement of a natural mordenite // Z. Kristallogr. — 1986. — 175. — P. 249—256.

Alberti A., Vezzalini G. Topological changes in dehydrated zeolites: breaking of T—O—T bridges // Proc. Sixth Intern. Zeolite Conf. (Reno, Nevada) / Eds. D. Olson, A. Bisio. — Butterworths, Guilford (UK), 1983. — P. 834—841.

Armbruster T., Gunter M.E. Crystal structures of natural zeolites // Revs in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 45. Natural Zeolites: occurrence, properties, use / Eds. D.L. Bish, D.W. Ming. — Mineral. Soc. of America. — 2001. — P. 1—67.

Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Woolley A.R. The construction of the total alkali-silica chemical classification of volcanic rocks // Mineralogy and Petrology. — 1992. — 46. — P. 1—22.

Bish D.L., Carey J.W. Thermal behavior of natural zeolites // Revs in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 45. Natural Zeolites: occurrence, properties, use / Eds. D.L. Bish, D.W. Ming. — Mineral. Soc. of America. — 2001. — P. 403—452.

Gottardi G. Mineralogy and crystal chemistry of zeolites // Natural Zeolites: Occurrence, properties, use: Intern. Conf. on the occurrence, properties and utilization of Natural zeolites. — Oxford, 1978. — P. 31—43.

Gottardi G., Galli E. Natural zeolites. — Berlin: Springer-Verlag, 1985. — 409 p.

Elsen J., King G.S.D., Mortier W.J. Influence of temperature on the cation distribution in calcium mordenite // J. Phys. and Chem. — 1987. — 91, No 22. — P. 5800—5805.

Ito M., Sato Y. The crystal structure of ion-exchanged mordenite // Bull. Chem. Soc. of Japan. — 1985. — 58. — P. 3035—3038.

Meier W.M. The crystal structure of mordenite // Z. Kristallogr. — 1961. — 115. — P. 439—450.

- Mortier W.M., Pluth J.J., Smith J.V.* Positions of cations and molecules in zeolite with the mordenite-type framework. IV. Dehydrated and rehydrated K-exchanged "ptilolite" // *Natural Zeolites : Occurrence, properties use : Intern. Conf. on the occurrence, properties and utilization of Natural zeolites.* — Oxford, 1978. — P. 53–75.
- Negishi T.* Mordenite in the tuffs of the Shirasawa District, Miyagi Prefecture // *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geology.* — 1972. — **67**. — P. 29–34.
- Passaglia E.* The crystal chemistry of zeolites // *Revs in Mineralogy and Geochemistry. Vol. 45. Natural Zeolites : occurrence, properties, use / Eds. D.L. Bish, D.W. Ming.* — Mineral. Soc. of America. — 2001. — P. 69–116.
- Rudolf P.R., Garces J.M.* Rietveld refinement of several structural models for mordenite that account for differences in X-ray powder pattern // *Zeolites.* — 1994. — **5**. — P. 137–146.
- Simoncic P., Armbruster T.* Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite : a single-crystal X-ray study // *Amer. Miner.* — 2004. — **89**. — P. 421–431.
- Shiokawa K., Ito M., Itabashi K.* Crystal structure of synthetic mordenite // *Zeolite.* — 1989. — **9**. — P. 170–176.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 15.02.2010

РЕЗЮМЕ. Досліджені кристалохімічні особливості і термостійкість морденітових порід родовищ Водиця і Липча у Закарпатті. За допомогою методу рентгенівської дифрактометрії досліджено залежність співвідношення значень інтенсивності I_{111}/I_{311} від складу обмінних катіонів у кліноптілолітах. Встановлено, що для Ca-Na кліноптілолітів співвідношення значень інтенсивності дорівнює 1,18–1,36, для натрієвих — 1,36–1,77, а для кальцієвих — 1,0–1,20. З'ясовано, що морденіти з родовища Водиця мають Na-Ca склад обмінних катіонів, а з родовища Липча — Ca-Na. Вміст кремнію в тетрадрах (R) морденітів змінюється від 0,824 до 0,846, що характерно для морденітів вулканогенно-осадових порід, а співвідношення Si/Al має дещо занижені значення — 5,05–5,45 (Водиця) і 4,95–5,14 (Липча). Дослідження термостійкості морденітів показало, що не зважаючи на присутність менш термостійкого кліноптілоліту в породі у структурі морденіту не відбувається істотних змін до температури 900 °C. Найзначніші зміни в їх структурі відбуваються за температури 200 і 800 °C (стискання об'єму до 1,4 %). Регідратація в морденітах відбувається швидко, при цьому змін конфігурації каркасу не зафіксовано. Після руйнування структури морденіту на рентгенограмах спостерігаються новоутворення — α -кристобаліт, кварц і польовий шпат.

SUMMARY. Crystal chemistry peculiarities and heat resistance of mordenite rocks (mordenite, clinoptilolite) of the Voditsa and Lypcha deposits have been studied. The method of X-ray diffractometry was used to investigate the relation between the I_{111}/I_{311} intensity and composition of exchangeable cations in clinoptilolite. The data obtained from Na-, Ca- and K-exchanged forms of clinoptilolite show that intensity ratio increases with Ca → Na → K-exchange. The intensity ratio range is from 1.18–1.36 for Ca-Na clinoptilolite to 1.36–1.77 for sodium clinoptilolite. The intensity ratio of calcium clinoptilolite is 1.0–1.20. The increase in intensity ratio depends on their sites and occupancies. The content of silicon in mordenite tetrahedrons (R) changes within the limits of 0.824–0.846. This is typical of the mordenites with volcanic-sedimentary origin. The Si/Al-ratio changes from 5.05 to 5.45 (Voditsa) to 4.95–5.14 (Lypcha). Investigation of mordenites heat resistance showed that in spite of the presence of clinoptilolite with less heat resistance in the rock the mordenite structure is thermostable up to the temperature of 900 °C and does not substantially changes. The most compression of the structure takes place at a temperature 200 and 800 °C (cell compression to 1.4 %). The first minimum corresponds to dehydration (endothermic effect with its maximum at 170–180 °C), and second — destruction of mordenite structure (exothermic effect with its maximum at 930 °C). Mordenite rehydration takes place quickly and lattice distortion is not observed here. Mordenite cell compression at a temperature of 800 °C equal to 0.04 nm³ is observed only in the Lypcha deposit, for Voditsa mordenites these distortions are insignificant. There are new minerals on X-ray photograph after destruction of mordenite structure — α -crystalite, quartz and feldspar. Owing to high heat resistance of mordenite rocks of the Voditsa and Lypcha deposits they can serve as a basis for production of effective adsorbents with molecular-sieve properties.