

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ОБРАЗОВАНИЕ НАТРОЛИТА ЗА СЧЕТ МЕЗОЛИТА МЕХАНИЗМОМ ИОННОГО ОБМЕНА В МЕТАБАЗАЛЬТАХ (СПИЛИТАХ) КАРАДАГА В ГОРНОМ КРЫМУ

© 2021 г. поч. чл. Э. М. Спиридонов*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Воробьевы Горы, 1, Москва ГСП-1, 119991 Россия***e-mail: ernstspiridon@gmail.com*

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 14.04.2021 г.

Вулканыты Карадагского массива, как и иные допозднеюрские образования киммерид Горного Крыма, захвачены региональным низкоградным метаморфизмом погружения трех стадий. Реликты образований 1-й стадии в условиях цеолитовой фации – халцедон, анальцим, ломонтит; реликты образований 2-й стадии в условиях начала пренит-пумпеллитовой фации – псевдоморфозы пренита по ломонтиту. Знаменитая цеолитовая минерализация Карадага возникла в процессе 3-й стадии в условиях от высоко- до самой низкотемпературной субфации цеолитовой фации. Последовательность формирования цеолитов: 1) ломонтит, 2) гейландит-Са, 3) сколецит, 4) мезолит, 5) натролит, 6) анальцим. Мезолит, натролит и анальцим ассоциируют с кальцитом. В metabasalts на западе Карадагского массива мезолит развит в миндалинах и в кальцит-цеолитовых жилах, где слагает сферолиты и более поздние открытые сферолиты. Состав мезолита миндалины – $\text{Na}_{1,97-2,01}\text{Ca}_{1,96-1,98}[\text{Al}_{5,87-6,01}\text{Fe}_{0-0,02}^{3+}\text{Si}_{9,04-9,11}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Мезолит сферолитов низкокальциевый – $\text{Na}_{1,96}\text{K}_{0,01}\text{Ca}_{1,93}[\text{Al}_{5,93}\text{Si}_{9,09}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Мезолит открытых сферолитов беден натрием – $\text{Na}_{1,87-1,89}\text{Ca}_{1,94-1,95}[\text{Al}_{6,03-6,07}\text{Si}_{9,00-9,04}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Более поздние натролит и анальцим сконцентрированы в кальцит-цеолитовых жилах. Натролит был образован путем замещения мезолита открытых сферолитов по механизму катионного обмена $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$. Возникли разнообразные по типу и степени замещения псевдоморфозы натролита по мезолиту, в том числе пятнистые. Вероятная реакция замещения мезолита натролитом: $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Na}_2[\text{CO}_3]_{\text{p-p}} \rightarrow \text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Ca}[\text{CO}_3]$. Состав натролита псевдоморфоз изменчив – $\text{Na}_{5,84-6,01}\text{Ca}_{0,02-0,06}[\text{Al}_{5,92-5,98}\text{Si}_{9,00-9,07}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Средний состав анальцима близок к теоретическому – $\text{Na}_{1,97}\text{Ca}_{0,02}[\text{Al}_{2,01}\text{Si}_{3,99}\text{O}_{12}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

Ключевые слова: цеолиты, ионный обмен, мезолит, натролит, анальцим, спилиты, альбит, ортоклаз, титанит, клинопироксен, вулканический массив Карадаг, Горный Крым

DOI: 10.31857/S0869605521030114

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты – своеобразная группа богатых водой алюмосиликатов. Их структуры характеризуются наличием многочисленных полостей, в которых размещены молекулы воды и катионы Na, K, Ca... (Natural..., 2001). Многие области применения цеолитов

основаны на их способности к катионному обмену (Barper, 1985; Wüst, Armbruster, 1999; Natural..., 2001). Цеолиты с близкими кристаллическими структурами – сколецит $\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$, мезолит $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ и натролит $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ – часто образуют эпитаксические сростания (Tschernich, 1992). Ниже на примере Карадага в Горном Крыму показано, что помимо эпитаксического нарастания на мезолит, натролит образуется и путем замещения мезолита механизмом катионного обмена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучена обширная коллекция тектонизированных метабазальтов (спилитов) с массой миндалинов, гнезд и жил мезолита, натролита, кальцита, анальцита, сколецита из проявления цеолитовой минерализации Кузьмичев Камень на западе Карадагского вулканического массива в Горном Крыму. Образцы изучены оптическими методами и методами электронной микроскопии. Состав минералов определен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480 LV (лаборатория локальных методов исследований кафедры петрологии геологического факультета МГУ). Методика измерений стандартная (Рид, 2008). Фотографии в режиме отраженных электронов и микроразовые анализы минералов выполнила аналитик-исследователь Н.Н. Коротаева.

КАРАДАГСКИЙ ВУЛКАНИЧЕСКИЙ МАССИВ ГОРНОГО КРЫМА

Горный Крым – мезозойское покровно-складчатое сооружение, состоящее из северной Лозовской и южной Горно-Крымской тектонических зон (Милеев и др., 2004). Крупнейший и наиболее сложный из вулканических массивов киммерид Горного Крыма – Карадагский – расположен в Горно-Крымской зоне на стыке среднеюрских вулканических дуг – субширотной Южнокрымской и Кавказской северо-западного простирания. Карадагский массив как палеовулкан впервые был описан А.А. Прозоровским-Голицыным в 1891 г. Различные типы вулканитов – туфы, лавы, лавовые брекчии, гиалокластиты, породы субвулканических тел, тефроиды, туффиты, туфопесчаники – описаны в работах А.Е. Лагорио (Lagorio, 1897), А.Ф. Слудского (1911), П.Н. Чирвинского (1919), В.Ф. Пчелинцева (1927), Ф.Ю. Левинсон-Лессинга (1933), С.П. Попова (1938), В.И. Лебединского и А.И. Шалимова (1967), М.В. Муратова (1973), В.И. Лебединского и И.В. Соловьева (1988), Ю.М. Довгаль с соавторами (1991), Э.М. Спиридонова с соавторами (1990, 2014, 2018, 2019), М.Дж.М. Мейджерс (Meijers, 2010). А.Ф. Слудский обнаружил морскую фауну в известняковом цементе туфов Карадага, т.е. доказал субмаринное происхождение вулканитов. В.Ф. Пчелинцев определил J_2 позднебайосский возраст морской фауны из цемента туфов и гиалокластитов. Особое место среди исследований Карадагского вулканического массива занимает классическая монография Франца Юльевича Левинсона-Лессинга (Левинсон-Лессинг, Дьяконова-Савельева, 1933). После этой работы карадагскую вулканическую серию выделяли как раннегеосинклинальную спилит-кератофировую формацию (Лебединский, Шалимов, 1967; Муратов, 1973; Лебединский, Соловьев, 1988; Довгаль и др., 1991). Е.Е. Милановский и Н.В. Короновский рассматривали вулканические толщи Горного Крыма как орогенные, т.е. поздне- или послегеосинклинальные (Милановский, Короновский, 1973). Автором установлено, что карадагская серия по петрогеохимическим признакам – островодужная (Спиридонов и др., 1990), что подтверждено геохимическими исследованиями (Meijers, 2010).

Значительную часть складчатого комплекса Горного Крыма слагают терригенные флишевые толщи T_2 – J_1 таврической и эскиордынской серий, сложно дислоцированные и несогласно перекрытые J_2 угленосными конгломерато-песчано-глинистыми

толщами, которые заметно дислоцированы. Более древние толщи слагают ядра антиклинальных структур — Качинского, Южнобережного и Туакского поднятий (Муратов, 1973). Терригенные толщи пересечены и контактово метаморфизованы раннебайосскими островодужными габброидами и иными породами первомайско-аюдагского интрузивного комплекса (Спиридонов и др., 1990). Интрузивы этого комплекса пересечены жерловинами и дайками базальтов, андезитов и пикритов позднебайосской островодужной карадагской вулканической серии (Спиридонов и др., 1990). Позднебайосская островная дуга, в значительной части субмаринная, в виде цепочки вулканических массивов и субвулканических тел протягивается от Балаклавы на западе до Карадага на востоке Крыма. Вулканиды карадагской серии запада Крыма наименее щелочные, близки к толеитовым. Вероятно, они возникли во внешней “приокеанической” зоне островной дуги. Вулканиды Карадага наиболее щелочные и калийные по составу, среди них немало шошонитов–латитов. Вероятно, они возникли в тыловой, “приконтинентальной” зоне вулканической островной дуги (Спиридонов и др., 1990).

Карадагский вулканический массив расположен на восточном склоне Туакского поднятия (Муратов, 1973; Милеев и др., 2004). По данным работ (Слудский, 1911; Муратов, 1973; Лебединский, Соловьев, 1988; Довгаль и др., 1991; Милеев и др., 2004), Карадагский вулканический массив размещен среди осадочных толщ J_2 . Нами установлено, что вулканическая постройка Карадага возникла на дислоцированной толще флиша таврической серии T_2-J_1 , небольшие выходы которой примыкают к вулканическому массиву с запада, юга и юго-востока (Спиридонов и др., 2019). На западе вулканический массив ограничен крупным разломом СЗ простирания, на севере и северо-востоке — перекрыт терригенными толщами келловей–оксфорда. Размер обнаженной части вулканического массива $\sim 6 \times 1$ км. Большую часть Карадага слагают переслаивающиеся туфы, агломератовые туфы и туфобрекчии, лавы и лавовые брекчии, гиалокластиты, туффиты, тефроиды, туфо-известняковые породы андезитового, базальтового, трахиандезитового, трахибазальтового, дацитового, риолитового состава карадагской свиты. Видимая мощность свиты не менее 700 м. Лавово-туфовая толща пересечена множеством субвулканических тел и даек карадагского субвулканического комплекса: 1 фаза — базальты, долериты, трахиандезито-дациты, оливинные базальты, трахибазальты, тефриты; 2 фаза — трахиандезито-дациты, андезиты, дациты, риодациты, трахириолиты, базальты; 3 фаза — флюидалные риолиты, лавовые брекчии риолитов.

Карадагский вулканический массив интенсивно тектонизирован, “поставлен на голову” (Левинсон-Лессинг и др., 1933; и др.). По нашим наблюдениям, Карадагская вулканическая постройка разорвана на три субширотно ориентированных блока: южный опущен на дно Черного моря, средний — это вулканический массив Большого Карадага, северный — это вулканический массив Малого Карадага и Святой горы. Большой и Малый Карадаг разделены тектоническими пластинами осадочных толщ J_2 , которые надвинуты на Большой Карадаг. Все наблюдаемые контакты вулканидов с подстилающими и перекрывающими вулкан Карадаг терригенными толщами — тектонические. Вулканические массивы Большого и Малого Карадага разбиты несколькими системами разломов, вдоль которых вулканиды пропитаны селадонитом и гейландитом, окрашенным включениями лепидокрокита или гематита (Спиридонов и др., 2019).

РЕГИОНАЛЬНЫЙ НИЗКОГРАДНЫЙ МЕТАМОРФИЗМ В КИММЕРИДАХ ГОРНОГО КРЫМА

В процессе накопления многокилометровых карбонатных и терригенных толщ позднеюрского возраста и тектонического скучивания этих толщ более древние образования киммерид Горного Крыма были погружены на глубину не менее 5–7 км и за-

хвачены процессами регионального низкоградного метаморфизма погружения (Spiridonov, 1998; Спиридонов и др., 2014, 2018; Спиридонов, 2018). С этими данными согласуются J_3 Ar/Ag датировки многих среднеюрских магматических пород Горного Крыма (Meijers et al., 2010). Процессы низкоградного метаморфизма примерно однотипны на всей территории Горного Крыма, наложены на дислоцированные толщи флиша T_2 – J_1 , угленосные толщи J_2 , островодужные интрузивные породы раннего байоса и вулканы позднего байоса. Первая стадия – погружение, нагрев, метаморфизм в условиях цеолитовой фации, вплоть до ее высокотемпературной ломонтитовой субфации по (Miyashiro, Shida, 1970). Вторая стадия – дальнейшее погружение, нагрев и метаморфизм в условиях начала пренит-пумпеллиитовой фации, образование псевдоморфоз пренита по ломонтиту и анальциму, альбита, пренита, пумпеллиита, клиноцоизита – по плагиоклазу, стильпномелана – по биотиту, титанита, псевдобрюкита и рутила – по титаномагнетиту, ильмениту и армоколиту (Спиридонов, 2018). В метапесчаниках таврической серии на всей территории Горного Крыма развиты трещины гидрораствора, выполненные жильным кварцем (\pm хлорит, кальцит, рутил). Температура гомогенизации газо-жидких включений в жильном кварце 330–310... 290–260 °С, что отвечает глубинам погружения не менее 7–10 км. В полостях выщелачивания среди метабазитов выросли корки сферокристаллов пренита и пумпеллиита, среди метапесчаников – кристаллы дымчатого горного хрусталя. Третья стадия – вздымание и метаморфизм в условиях от высокотемпературных до самых низкотемпературных субфаций цеолитовой фации с образованием знаменитых цеолитов, агатов и яшмо-агатов Карадага и Альмы. Кристаллы цеолитов выросли на тектонизированные метавулканы, т.е. возникли на поздней стадии низкоградного метаморфизма. Окантанные обломки зеленокаменных метавулкаников входят в состав конгломератов терминальной юры (титон) – раннего мела (берриас) (Муратов, 1973).

ЦЕОЛИТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ КАРАДАГСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО МАССИВА

Карадагский вулканический массив славится обилием и разнообразием цеолитов (Ферсман, 1911; Бринкен, 1914; Двойченко, 1914; Чирвинский, 1919; Левинсон-Лессинг, 1933; Попов, 1938; Шкабара, 1940; Ивкин, 1955; Логвиненко, 1964; Супрычев, 1968; Tschernich, 1992; Спиридонов и др., 2014; Тищенко, 2015). Детальные исследования цеолитов Карадага выполнил В.И. Степанов (Матросова и др., 1997). Цеолитовая минерализация развита в метавулканиках, изредка – в прилегающих метаграувакках. Разрыв между временем формирования свежих вулкаников и мандельштейнов с цеолитами – не менее 10–15 млн лет (Спиридонов, 2018).

Наиболее интересная цеолитовая минерализация в метавулканиках Карадагского вулканического массива возникла при процессах регионального низкоградного метаморфизма на этапе вздымания. По наблюдениям А.И. Тищенко (2015), в полостях метавулкаников на псевдоморфозы пренита по ломонтиту вырос ломонтит новообразованный. По нашим данным, новообразованный ломонтит широко распространен и в матрице метавулкаников в псевдоморфозах по плагиоклазу. Более позднее образование – широко и повсеместно распространенный на Карадаге гейландит-Са. При этом, значительное количество натрия поступило в метаморфизирующие растворы, что в дальнейшем способствовало образованию существенно натровых цеолитов. Еще более поздние цеолиты, по составу в начале – кальциевые, а затем – все более натровые, обильны в метабазальтах (спилитах) на западе Карадага; это – сколецит, далее – мезолит, затем – натролит, наконец – анальцим. Вероятно, этот тренд был обусловлен ростом фугитивности CO_2 в ходе поздней стадии низкоградного метаморфизма на фоне снижения температуры от высоко- до средне-, далее до низкотемпературной субфации цеолитовой фации. Углекислота все в большей степени связывала кальций в кальците, спо-

собствуя формированию все более натровых по составу цеолитов. Данные, полученные по Карадагу, согласуются с существующими представлениями (Thompson, 1971). На удалении от контактов с метаморфизованными осадочными породами цеолиты в метавулканитах Карадага часто содержат микровключения лепидокрокита или гематита и окрашены в розовый или красный цвет. Вблизи контактов с метаморфизованными осадочными породами цеолиты в метавулканитах бесцветные или молочно-белые, поскольку в этих участках реакционноспособное железо связано в пирите, так как сера при метаморфизме легко мобилизуется и переносится флюидами.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЦЕОЛИТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ КУЗЬМИЧЕВ КАМЕНЬ НА ЗАПАДЕ КАРАДАГСКОГО ВУЛКАНИЧЕСКОГО МАССИВА

Протолит спилитов. Проявление Кузьмичев Камень расположено у подножия хребта Карагаач, среди туфов, гиалокластитов, тефроидов андезитового и базальтового состава, прорванных цепочкой субвулканических тел трахибазальтов. Вулканиды в дальнейшем были существенно тектонизированы. Обильная цеолитовая минерализация размещена среди брекчированных трахибазальтов, превращенных в спилиты (рис. 1), недалеко от тектонического контакта с терригенным флишем таврической серии, породы которой богаты сидеритом и пиритом. Реликтовый минерал трахибазальтов – редкий клинопироксен вкрапленников; ядра его кристаллов слагает глиноземистый эндиопсид – авгит $\text{Ca}_{45,0}\text{Mg}_{47,6}\text{Fe}_{9,4}$ с заметным содержанием Cr, основной объем – глиноземистый магнезиальный авгит $\text{Ca}_{42,1}\text{Mg}_{43,3}\text{Fe}_{14,6}$ с заметным содержанием Ti; их состав, мас. %, анализы 1 и 2: SiO_2 49.65 и 48.98; Cr_2O_3 0.93 и 0.17; TiO_2 0.86 и 1.34; V_2O_5 0 и 0.11; Al_2O_3 5.40 и 4.82; Fe_2O_3 1.01 и 0; FeO 4.69 и 8.70; MnO 0.13 и 0.26; MgO 16.04 и 14.90; CaO 20.78 и 20.09; сумма 99.29 и 99.37; количество Fe_2O_3 и FeO рассчитано по балансу зарядов; формулы: анализ 1 – $(\text{Ca}_{0,822}\text{Mg}_{0,884}\text{Fe}_{0,145}^{2+}\text{Al}_{0,068}\text{Fe}_{0,028}^{3+}\text{Cr}_{0,027}\text{Ti}_{0,022}\text{Mn}_{0,004})_2[(\text{Si}_{1,833}\text{Al}_{0,167})_2\text{O}_6]$, анализ 2 – $(\text{Ca}_{0,804}\text{Mg}_{0,829}\text{Fe}_{0,272}^{2+}\text{Al}_{0,041}\text{Ti}_{0,038}\text{Mn}_{0,008}\text{Cr}_{0,005}\text{V}_{0,003})_2[(\text{Si}_{1,829}\text{Al}_{0,171})_2\text{O}_6]$.

Спилиты – интенсивно метаморфизованные трахибазальты с реликтовой микроофитовой структурой (рис. 2). Спилиты сложены псевдоморфозами альбита $\text{Na}_{0,976-0,985}\text{Ca}_{0,025-0,013}\text{K}_{0-0,002}$ (табл. 1, ан. 3, 4) по плагиоклазу, а также Al–Fe–Mg хлоритом с железистостью 38–43, скоплениями альбита $\text{Na}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}$ (ан. 5), ортоклаза $\text{K}_{0,966-0,972}\text{Ba}_{0-0,002}\text{Na}_{0,021-0,024}\text{Ca}_{0,005-0,009}$ (табл. 1, ан. 6, 7), титанита и кальцита, замещившими авгит, титаномагнетит и вулканическое стекло. Состав альбита и ортоклаза спилитов соответствует условиям низкоградного метаморфизма. Состав метаморфогенного титанита, мас. %, анализ 8: SiO_2 31.27; TiO_2 29.98; ZrO_2 0.23; V_2O_5 0.49; Al_2O_3 5.89; Fe_2O_3 1.56; CaO 28.86; Na_2O 0.12; K_2O 0.11; F 1.30; сумма – O–F 99.36; формула титанита – $(\text{Ca}_{0,989}\text{Na}_{0,008}\text{K}_{0,005})_{1,002}(\text{Ti}_{0,721}\text{Al}_{0,222}\text{Fe}_{0,037}^{3+}\text{Zr}_{0,005}\text{V}_{0,003})_{0,998}[\text{SiO}_4](\text{O}_{1,711}\text{OH}_{0,158}\text{F}_{0,131})_1$. Как видно, титанит обогащен Al и F, содержит примеси Fe, V и Zr.

Миндалины в спилитах заполнены агрегатами расщепленных игольчатых кристаллов мезолита (рис. 3, а) или мезолита и кальцита (рис. 3, б–е). Вокруг миндалин обычно развиты оторочки кальцита, альбита, хлорита. Состав мезолита в миндалинах довольно устойчивый – $\text{Na}_{1,97-2,01}\text{Ca}_{1,96-1,98}[\text{Al}_{5,87-6,01}\text{Fe}_{0-0,02}^{3+}\text{Si}_{9,04-9,11}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 2, ан. 9, 11–13) и близок к теоретическому – $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$. Кальцит расщепленных кристаллов в миндалинах – беспримесный. Иногда внутри миндалин развит более поздний мезолит, обедненный кальцием (рис. 3, а, ан. 10), по составу отвечающий мезолиту сферолитов в кальцит-цеолитовых жилах. В некоторых миндалинах возникли поздние метакристаллы кальцита (рис. 3, в, е); в центре этих метакристаллов



Рис. 1. Брекчированные metabазальты (спилиты) с массой миндалинов, гнезд и жил мезолита, натролита, анальцима, кальцита, сколецита. Участок цеолитовой минерализации Кузьмичев Камень на западе Карадагского вулканического массива. На заднем плане – верхняя часть скалы Ф.Ю. Левинсона-Лессинга.

Fig. 1. Brecciated metabasalts (spilites) with a lot of amygdaloids, nests and veins of mesolite, natrolite, analcime, calcite, scolecite. The zeolite mineralization area named Kuzmichev Stone in west part of the Karadag volcanic massif. The upper part of the Levinson-Lessing cliff – in the background.

кальцит содержит 0.1–0.3 мас. % MnO. В целом, состав кальцита метакристаллов в миндаликах отвечает формуле $(\text{Ca}_{0.993-1}\text{Mn}_{0-0.005}\text{Fe}_{0-0.002})_1[\text{CO}_3]$.

Возможно, что такие сростания мезолита и кальцита в миндаликах, как на рис. 4, б, являются продуктом замещения сколецита.

Кальцит-цеолитовые жилы в спилитах. Брекчированные спилиты пронизаны массой жил цеолитов и кальцит-цеолитового состава, крутопадающих и пологих, прямоли-

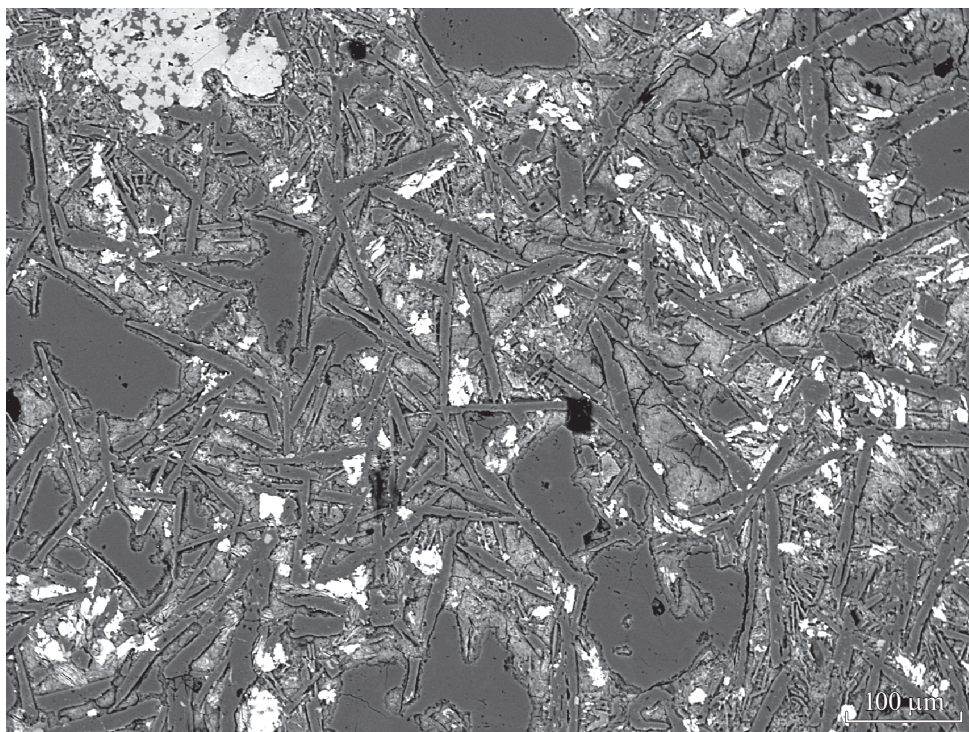


Рис. 2. Метабазальты (спилиты) с реликтовой микрофитовой структурой. Лейстовый плагиоклаз замещен альбитом. Авгит, титаномagnetит и вулканическое стекло мезостазиса заменили хлорит, альбит (мелкие гнезда серого цвета с ровным рельефом), титанит (белый), ортоклаз. Сверху слева – гнездо кальцита (светлый). В отраженных электронах.

Fig. 2. Metabasalts (spilites) with relict microophitic texture. Lathlike plagioclase is replaced by albite. Augite, titanomagnetite and volcanic glass are replaced by chlorite, albite (small gray nests with smooth relief), titanite (white) and orthoclase. A calcite nest – at left on the top (light). BSE image.

нейных и извилистых. Мощность жил обычно составляет 2–15 см, в редких раздувах – до 30 см; длина от десятков см до 7–9 м. Наиболее распространенный минерал жил – мезолит молочно-белого цвета, слагающий сферолитовые агрегаты расщепленных игольчатых кристаллов, нарощие на спилиты и нередко заполняющие жилы целиком. Поперечник сферолитов мезолита имеет размеры от первых мм до 14 см (рис. 4, 5). Мезолит сферолитов по составу низкокальциевый – $\text{Na}_{1.96}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{1.93}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{9.09}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 2, ан. 14). В основании крупных сферолитов мезолита нередко развит сколецит. Обычно сферолиты мезолита плотного сложения внутри жил продолжают открытыми сферолитами, длиннопризматические кристаллы мезолита которых сцементированы кальцитом (рис. 5). Состав мезолита открытых сферолитов заметно беднее Na, чем мезолит ранних зарождений, – $\text{Na}_{1.87-1.89}\text{Ca}_{1.94-1.95}[\text{Al}_{6.03-6.07}\text{Si}_{9.00-9.04}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 2, ан. 15, 16). Крупнокристаллический кальцит, цементирующий открытые сферолиты мезолита, по составу беспримесный. Его светлокорицевая окраска обусловлена микровключениями легких битумоидов.

Количество натролита в кальцит-цеолитовых жилах в несколько раз уступает количеству мезолита. Макроскопические наблюдения сростаний карадагских мезолита и натролита производят отчетливое впечатление эпитаксического нарастания длинно-

Таблица 1. Химический состав (мас. %) альбита (3–5) и ортоклаза (6–7) метабазальтов–спилитов. Кузьмичев Камень, запад Карадагского вулканического массива, Крым
Table 1. Chemical composition (wt %) of albite (3–5) and orthoclase (6–7) in metabasalts–spilites of Kuzmichev Kamen' occurrence, west part of the Karadag volcanic massif, Crimea

Компоненты	3	4	5	6	7
SiO ₂	68.08	68.28	68.43	64.53	64.29
Al ₂ O ₃	19.85	19.05	19.45	18.35	18.44
Fe ₂ O ₃	ldl	0.12	0.10	ldl	0.34
CaO	0.53	0.28	0.11	0.10	0.19
Na ₂ O	11.51	11.57	11.72	0.26	0.24
K ₂ O	ldl	0.05	ldl	16.42	16.32
BaO	ldl	ldl	ldl	ldl	0.13
Сумма	99.97	99.88	99.81	99.66	99.95
Коэффициенты в формулах					
Na	0.976	0.985	0.995	0.024	0.021
K	–	0.002	–	0.972	0.966
Ba	–	–	–	–	0.002
Ca	0.025	0.013	0.005	0.005	0.009
Al	1.023	1.008	1.003	1.004	1.008
Fe ³⁺	–	0.004	0.003	–	0.012
Si	2.976	2.988	2.994	2.995	2.982
O			8		

Примечание. ldl – ниже предела обнаружения.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) мезолита натролит-мезолит-кальцитовых жил среди спилитов. Кузьмичев Камень, запад Карадагского вулканического массива, Крым
Table 2. Chemical composition (wt %) of mesolite in zeolite-calcite veins occurring in spilites of Kuzmichev Kamen'

Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	46.25	46.44	46.97	46.50	46.81	47.00	46.22	46.68
Al ₂ O ₃	25.92	26.20	26.23	25.93	25.55	25.98	26.45	26.40
Fe ₂ O ₃	ldl	0.12	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl
CaO	9.44	9.17	9.58	9.43	9.45	9.39	9.41	9.32
Na ₂ O	5.22	5.21	5.37	5.27	5.33	4.92	5.01	4.97
K ₂ O	ldl	ldl	ldl	ldl	ldl	0.05	ldl	ldl
Сумма	86.83	87.14	88.15	87.13	87.14	87.34	87.09	87.37
Коэффициенты в формулах								
Na	1.97	1.97	2.00	1.99	2.01	1.96	1.89	1.86
K	–	–	–	–	–	0.01	–	–
Ca	1.98	1.91	1.975	1.96	1.97	1.93	1.95	1.94
Al	5.97	6.01	5.95	5.95	5.87	5.93	6.07	6.03
Fe ³⁺	–	0.02	–	–	–	–	–	–
Si	9.04	9.03	9.05	9.06	9.11	9.095	9.00	9.04
O					30			

Примечание. ldl – ниже предела обнаружения.

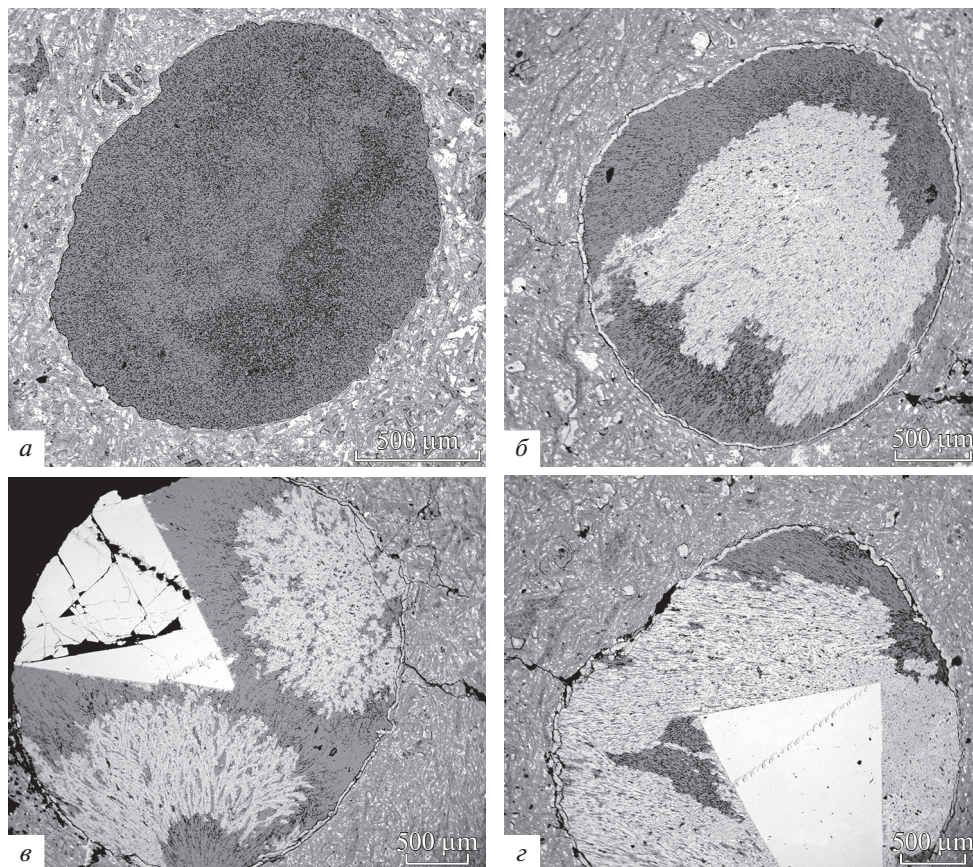


Рис. 3. Миндалины в метабазахальтах (спилитах) заполнены агрегатами расщепленных кристаллов мезолита (темно-серый) и кальцита (светлый); в, з – миндалины с метакристаллами кальцита. В отраженных электронах. Мезолит: а – ан. 9, более темный участок – ан. 10; б – ан. 11; в – ан. 12; з – ан. 13.

Fig. 3. Amygdales in metabasalts (spilites) filled with aggregates of split mesolite crystals (dark gray) and calcite (light); а – mesolite (an. 9, a darker area – an. 10); б – mesolite (an. 11); в – mesolite (an. 12); з – mesolite (an. 13); в, з – amygdales with calcite metacrystals. BSE image.

призматических кристаллов натролита на кристаллы мезолита (рис. 4), также, как это описано в работах (Баррер, 1985; Tschernich, 1992; Natural..., 2001). Однако детальные наблюдения показали, что это не так. Натролит своеобразно замещает кристаллы мезолита, в одних кристаллах снаружи, а часто изнутри по сложной системе микротрещин, вплоть до образования полных псевдоморфоз (рис. 6–8). Длина прозрачных кристаллов натролита до 19 мм. Состав натролита, заместившего мезолит, заметно варьирует – $\text{Na}_{5.84-6.01}\text{Ca}_{0.02-0.06}[\text{Al}_{5.92-5.98}\text{Si}_{9.00-9.07}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (табл. 3, ан. 17–20).

Другой распространенный цеолит этих жил – анальцим, который обычно развит в центре жил и особенно в их раздувах. Как правило, это тетрагонтриоктаэдры молочно-белого анальцима, реже прозрачные и бесцветные, размером от долей до 7–12 мм, изредка до 40 мм (в раздувах жил). Одиночные кристаллы анальцима редки, чаще наблюдаются поликристаллические срастания и корки кристаллов, почти всегда с включениями кальцита. Срастания крупных кристаллов анальцима в раздувах кальцит-цеолитовых жил достигают

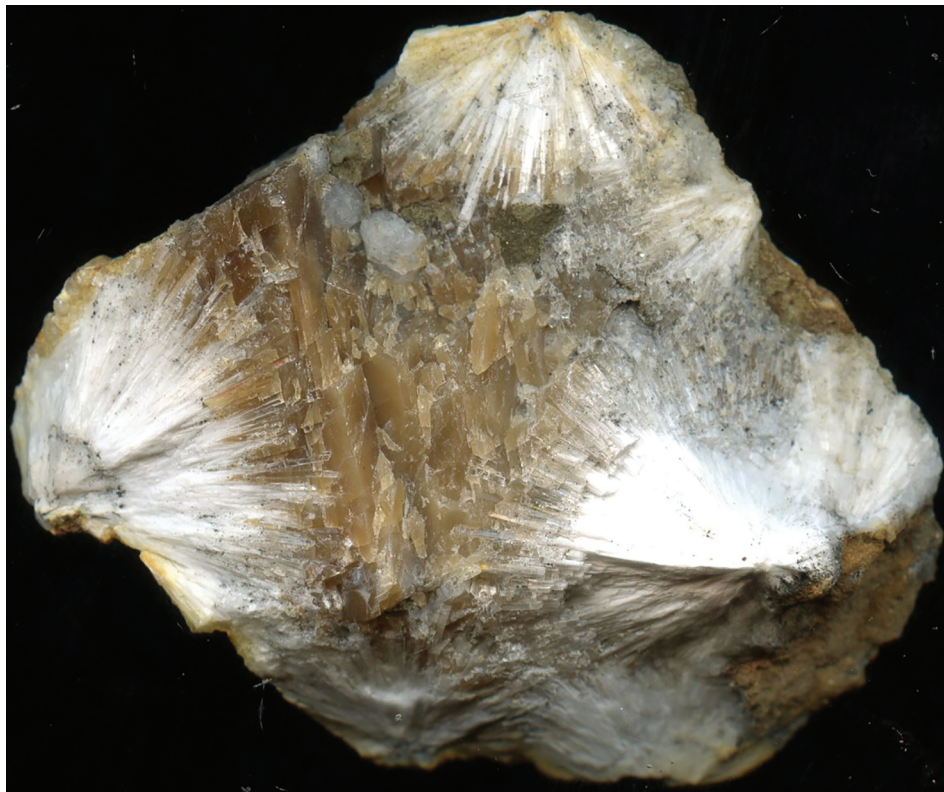


Рис. 4. Фрагмент жилы цеолитов и кальцита 59×48 мм. На стенки жилы выросли агрегаты расщепленных длиннопризматических кристаллов молочно-белого мезолита, на мезолит выросли прозрачные длиннопризматические кристаллы натролита. В центре жилы – крупнокристаллический кальцит коричневатого цвета с включениями прозрачных тетрагонтриоктаэдров анальцима. Образец и фото автора.

Fig. 4. Fragment of zeolites-calcite vein (59×48 mm), vein's walls are overgrown by aggregates of milky-white split long-columnar mesolite crystals, transparent long-columnar natrolite crystals are overgrowing mesolite. Brownish coarse-grained calcite with inclusions of transparent analcime is in center of the vein. The author's sample and the photo.

18 см в поперечнике. Изредка метакристаллы анальцима выросли в сферолиты мезолита и в миндалины мезолита. Анальцим оптически анизотропный. Состав анальцима Кузьмичева Камня относительно устойчив – $\text{Na}_{1.93-2.01}\text{Ca}_{0-0.04}[\text{Al}_{1.99-2.02}\text{Si}_{3.98-4.01}\text{O}_{12}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ($n = 6$), средний состав – $\text{Na}_{1.97}\text{Ca}_{0.02}[\text{Al}_{2.01}\text{Si}_{3.99}\text{O}_{12}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ – близок к теоретическому – $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$.

ОБРАЗОВАНИЕ НАТРОЛИТА ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ МЕЗОЛИТА МЕХАНИЗМОМ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Детальные наблюдения сростаний натролита и мезолита с помощью оптического и электронного микроскопов показали, что это не эпитаксическое нарастание натролита на мезолит. На рис. 6–8 прекрасно виден неоднородный характер замещения мезолита открытых сферолитов натролитом: в центре кристаллов мезолита вдоль их оси, в центре кристаллов поперек их оси, по периферии кристаллов. При этом степень заме-

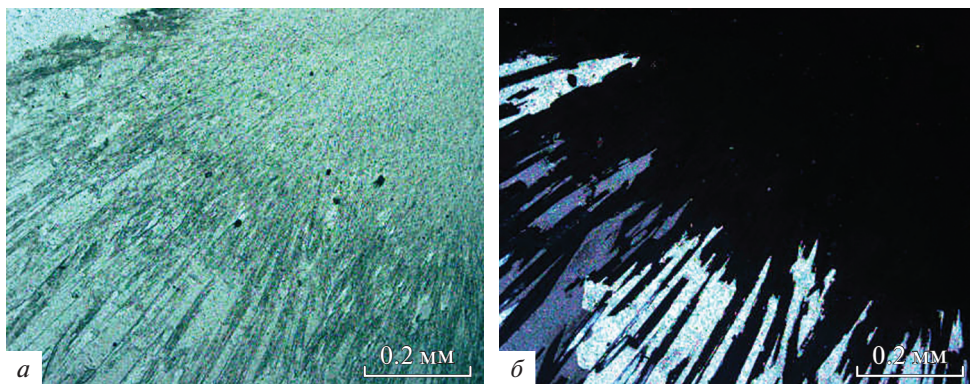


Рис. 5. Участок жилы цеолитов и кальцита. Сферолит мезолита (ан. 14), переходящий в открытый сферолит в кальците. В проходящем свете, *a* – при одном николе, *б* – николи скрещены.

Fig. 5. Fragment of zeolites-calcite vein. Spherulite of mesolite (an. 14) transforming into an open spherulite in calcite. In transmitted light: *a* – without analyzer, *б* – with analyzer.

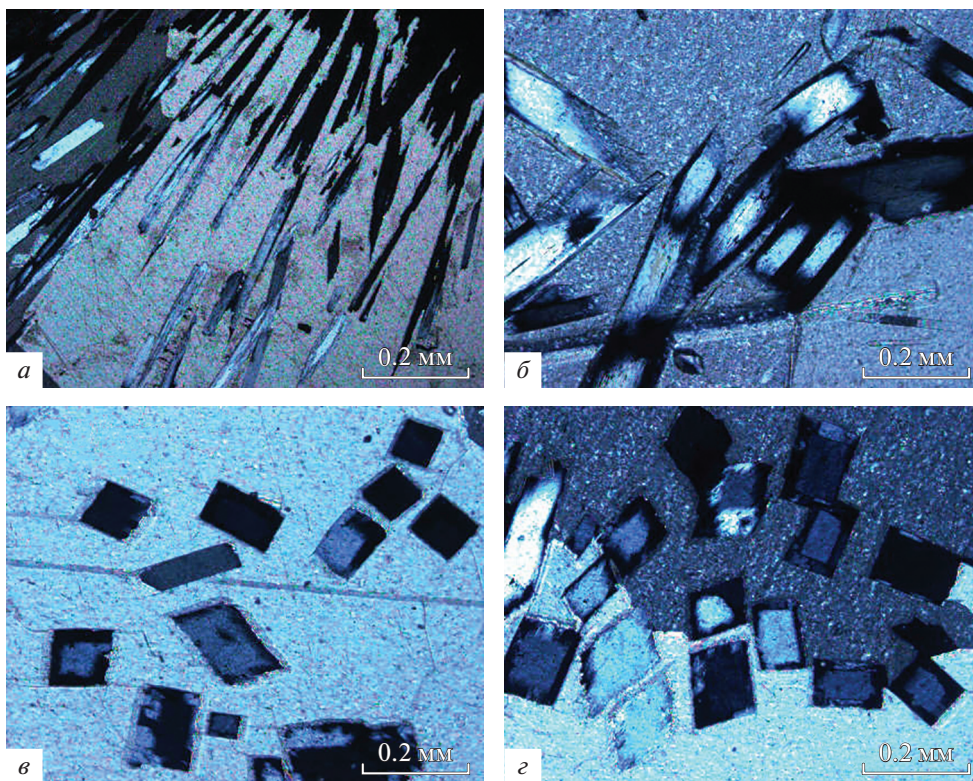


Рис. 6. Центральная часть жилы цеолитов и кальцита. Различные стадии замещения мезолита (почти изотропный) натролитом (отчетливо анизотропный), как с периферии, так и в центре кристаллов мезолита. Матрица – кальцит. В проходящем свете, николи скрещены.

Fig. 6. Central part of a zeolite-calcite vein. Various stages of replacement of mesolite (almost isotropic) by natrolite (distinctly anisotropic) at periphery and in center of mesolite crystals. The matrix is calcite. In transmitted light, with analyzer.



Рис. 7. Край открытого сферолита мезолита. Начальная стадия замещения игл мезолита (серый, ан. 15) – натролитом (темно-серый, ан. 17) в центре кристаллов мезолита. Матрица – кальцит. В отраженных электронах.

Fig. 7. Edge of an open mesolite spherulite. Initial stage of replacement of mesolite needles (gray, an. 15) by natrolite (dark gray, an. 17) in center of mesolite crystals. The matrix is calcite. BSE image

шения варьирует от ничтожной до полных псевдоморфоз. На рис. 6, б фиксирован пятнистый характер замещения мезолита натролитом, в результате единый кристалл мезолита разбивается на сеть ячеек, полностью замещенных натролитом.

Итак, натролит был образован путем замещения мезолита открытых сферолитов по механизму катионного обмена Ca на Na. Вероятная реакция замещения мезолита натролитом – $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Na}_2[\text{CO}_3]_{\text{p-p}} \rightarrow \text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Ca}[\text{CO}_3]$.

ИТОГИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вулканыты Карадагского массива, как и иные допозднеюрские образования киммерид Горного Крыма, захвачены региональным низкоградным метаморфизмом погружения трех стадий. Реликты образований 1-й стадии в условиях цеолитовой фации – халцедон, анальцим, ломонтит; реликты образований 2-й стадии в условиях начала пренит-пумпеллиитовой фации – псевдоморфозы пренита по ломонтиту. Знаменитая цеолитовая минерализация Карадага возникла в процессе 3-й стадии в условиях от высоко- до самой низкотемпературной субфации цеолитовой фации. Последовательность формирования цеолитов: 1) ломонтит, 2) гейландит-Са, 3) сколецит, 4) мезолит, 5) натролит, 6) анальцим. Мезолит, натролит и анальцим ассоциируют с кальцитом. В metabasalts на западе Карадагского массива мезолит развит в миндалинах и в кальцит-цеолитовых жилах, где слагает сферолиты и более поздние открытые сферолиты. Состав мезолита миндалин – $\text{Na}_{1,97-2,01}\text{Ca}_{1,96-1,98}[\text{Al}_{5,87-6,01}\text{Fe}_{0-0,02}^{3+}\text{Si}_{9,04-9,11}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

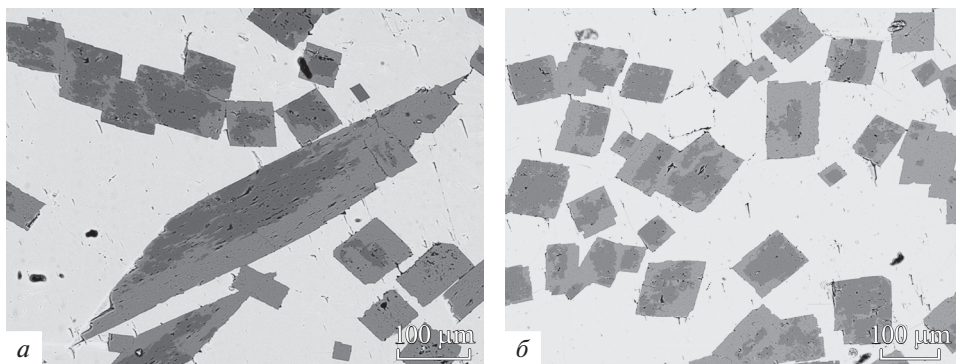
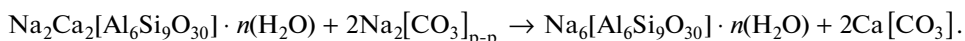


Рис. 8. Центральная часть жилы цеолитов и кальцита. Различные стадии замещения мезолита натролитом, как с периферии, так и в центре кристаллов мезолита. Матрица – кальцит. В отраженных электронах. Мезолит: б – ан. 16. Натролит: а – ан. 18, б – ан. 19, 20.

Fig. 8. Central part of a zeolite-calcite vein. Various stages of replacement of mesolite by natrolite at periphery and in center of mesolite crystals; the matrix is calcite. Mesolite: б – an. 16. Natrolite: а – an. 18, б – an. 19, 20. BSE image.

Мезолит сферолитов низкокальциевый – $\text{Na}_{1,96}\text{K}_{0,01}\text{Ca}_{1,93}[\text{Al}_{5,93}\text{Si}_{9,09}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Мезолит открытых сферолитов беден натрием – $\text{Na}_{1,87-1,89}\text{Ca}_{1,94-1,95}[\text{Al}_{6,03-6,07}\text{Si}_{9,00-9,04}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Натролит был образован путем замещения мезолита открытых сферолитов по механизму катионного обмена Ca на Na. Возникли различные псевдоморфозы натролита по мезолиту, в том числе пятнистые. Состав натролита псевдоморфоз изменчив – $\text{Na}_{5,84-6,01}\text{Ca}_{0,02-0,06}[\text{Al}_{5,92-5,98}\text{Si}_{9,00-9,07}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Вероятная реакция замещения мезолита натролитом (и кальцитом):



Автор благодарен Н.Н. Коротяевой за высокое качество фотографий и химических анализов минералов, полученных с помощью электронного микроскопа.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) натролита цеолит-кальцитовых жил среди спилитов. Кузьмичев Камень, запад Карадагского вулканического массива, Крым

Table 3. Chemical composition (wt %) of natrolite in zeolite-calcite veins occurring in spilites of Kuzmichev Kamen'

Компоненты	17	18	19	20
SiO ₂	46.52	46.64	46.99	46.64
Al ₂ O ₃	26.26	26.24	26.08	25.94
Fe ₂ O ₃	ldl	ldl	ldl	ldl
CaO	0.31	0.12	0.10	0.12
Na ₂ O	15.84	16.04	15.94	15.50
Сумма	88.93	89.04	89.11	88.20
Коэффициенты в формулах				
Na	5.94	6.01	5.96	5.84
Ca	0.06	0.02	0.02	0.03
Al	5.98	5.97	5.92	5.94
Si	9.00	9.01	9.06	9.07
O				

Примечание. ldl – ниже предела обнаружения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, **1985**. 424 с.
- Бринкен О.А.* О кристаллах натролита с горы Карадаг в Крыму // Изв. Император. АН. СПб., **1914**. С. 479–484.
- Двойченко П.А.* Минералы Крыма // Записки Крымского общества естествоиспытателей и любителей природы. Симферополь, **1914**. Т. 4. 208 с.
- Довгаль Ю.М., Радзивил В.Я., Токовенко В.С., Чернявский С.В., Михаленок Д.К.* Вулканы Карадага. Киев: Наукова думка, **1991**. 104 с.
- Ивкин Н.М.* Об анализиме Карадага // ЗВМО. **1955**. Ч. 84. Вып. 2. С. 226–227.
- Лебединский В.И., Соловьев И.В.* Байосские вулканоструктуры Горного Крыма // Геол. журн. **1988**. № 4. С. 85–93.
- Лебединский В.И., Шалимов А.И.* Ископаемый лахар на Карадаге и некоторые особенности структуры Кок-Кая (Восточный Крым) // ДАН СССР. **1967**. Т. 172. № 6. С. 1405–1408.
- Левинсон-Лессинг Ф.Ю., Дьяконова-Савельева Е.Н.* Вулканическая группа Карадага в Крыму. Л.: Изд. АН СССР, **1933**. 150 с.
- Логвиненко Н.В.* Мезолит из Карадага в Крыму. В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. Киев: Наукова Думка, **1964**. С. 185–191.
- Матросова Т.И., Степанов В.И., Осолодкина Г.А.* Апофиллит в собрании крупнейшего музея. В кн.: Среди минералов. М.: ММ РАН им. А.Е.Ферсмана, **1997**. С. 65–75.
- Милановский Е.Е., Короновский Н.В.* Орогенный вулканизм и тектоника Альпийского пояса Евразии. М.: Наука, **1973**. 279 с.
- Милеев С.В., Барабошкин Е.Ю., Розанов С.Б., Рогов М.А.* Положение палеовулкана Карадаг в структуре Горного Крыма / Карадаг. История, геология, ботаника, зоология. Книга 1. Симферополь: Сонат, **2004**. С. 68–93.
- Муратов М.В.* Геология Крымского полуострова. М.: Недра, **1973**. 192 с.
- Попов С.П.* Минералогия Крыма. М.: АН СССР, **1938**. 352 с.
- Пчелинцев В.Ф.* Заметка о фауне туфобрекчии Карадага (в Крыму) // ДАН СССР. **1927**. Т. 16.
- Рид С.Дж.Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Технофера, **2008**. 232 с.
- Слудский А.Ф.* Гора Карадаг в Крыму и ее геологическое прошлое // Зап. Крым. Общества Естествоиспытателей и Любителей Природы. **1911**. Т. I. С. 33–43.
- Спиридонов Э.М.* Метаморфические образования киммерид Горного Крыма // Проблемы тектоники и геодинамики земной коры и мантии. М.: Геос, **2018**. Т. II. С. 223–227.
- Спиридонов Э.М., Кортаева Н.Н., Ладыгин В.М., Овсянников Г.Н., Путинцева Е.В., Семиколенных Е.С., Фролова Ю.В.* Островодужные авгит-битовнит-лабрадоровые дациты Карадага, Горный Крым // Вестн. МГУ. Геология. **2019**. № 5. С. 53–61.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Янакиева Д.Я., Фролова Ю.В., Семиколенных Е.С.* Агаты в метавулканитах (геологические обстановки, параметры и время превращения вулканитов в мандельштейны с агатами) // Спецвыпуск вестника РФФИ. МОЛНЕТ. **2014**. 66 с.
- Спиридонов Э.М., Путинцева Е.В., Лавров О.Б., Филимонов С.В., Овсянников Г.Н.* Петля регионального метаморфизма Л.Л. Перчука: низкоградные варианты / В кильватере большого корабля: современные проблемы магматизма, метаморфизма и геодинамики. Черноголовка: ИЭМ РАН, **2018**. С. 71–72.
- Спиридонов Э.М., Федоров Т.О., Ряховский В.М.* Магматические образования Горного Крыма // Бюлл. МОИП. Отд. геол. **1990**. Т. 65. Вып. 4. С. 119–134. Вып. 6. С. 102–112.
- Супрычов В.А.* Нові дані про гейландит з магматичних порід Криму // Доповіді АН УССР. Сер. Б. **1968**. № 9. С. 800–804.
- Тищенко А.И.* Минералы Крыма. Симферополь: Бизнес Информ. **2015**. 304 с.
- Ферсман А.Е.* Материалы к познанию цеолитов России // Тр. Геол. музея им. Петра Великого Император. АН. СПб., **1911**. Т. VII. Вып. 5. С. 181–204.
- Чирвинский П.Н.* Цеолиты Карадага // Изв. Донского политехн. ин-та. Новочеркасск, **1919**. Т. VII. С. 168–208.
- Шкабара М.Н.* О цеолитах Крыма // ДАН СССР. **1940**. Т. 26. № 7. С. 667–669.

Forming of Natrolite after Mesolite as a Result of the Ion Exchange Mechanism in Metabasalts (Spilites) of Karadag in the Mountain Crimea

E. M. Spiridonov*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

* e-mail: ernstspiridon@gmail.com

Like other pre-Late-Jurassic formations of the Mountain Crimean kimmerids, volcanites of the Karadag massif are subjected to regional low-grade immersion metamorphism of three stages. Calcedony, analcime and laumontite are relics of the first stage formations developed under conditions of the zeolite facies; pseudomorphs of prehnite over laumontite are relics of formations of the second stage appeared in conditions of the early prehnite-pumpellyite facies. The famous Karadag zeolite mineralization arose in the process of the third stage under conditions of the high-to-low temperature subfacies of zeolite facies. The zeolite-forming sequence is: (1) laumontite, (2) heulandite-(Ca), (3) scolecite, (4) mesolite, (5) natrolite, (6) analcime. Mesolite, natrolite and analcime associate with calcite. In metabasalts of the western Karadag, mesolite develops in amygdalae and calcite-zeolite veins, forming spherulites and later open spherulites. Composition of mesolite in amygdalae is as following: $\text{Na}_{1.97-2.01}\text{Ca}_{1.96-1.98}[\text{Al}_{5.87-6.01}\text{Fe}_{0-0.02}^{3+}\text{Si}_{9.04-9.11}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Mesolite forming spherulites has low-calc composition: $\text{Na}_{1.96}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{1.93}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{9.09}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Mesolite of open spherulites is poor in sodium: $\text{Na}_{1.87-1.89}\text{Ca}_{1.94-1.95}[\text{Al}_{6.03-6.07}\text{Si}_{9.00-9.04}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Later natrolite and analcime are concentrated in calcite-zeolite veins. Natrolite was formed by replacement of mesolite in open spherulites as a result of $\text{Na} \rightarrow \text{Ca}$ cationic exchange mechanism. There were formed variable types of natrolite pseudomorphs after mesolite, including spotted ones. The probable reaction of the mesolite replacement by natrolite is: $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Na}_2[\text{CO}_3]_{\text{p-p}} \rightarrow \text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Ca}[\text{CO}_3]$. The composition of natrolite pseudomorphs is variable: $\text{Na}_{5.84-6.01}\text{Ca}_{0.02-0.06}[\text{Al}_{5.92-5.98}\text{Si}_{9.00-9.07}\text{O}_{30}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$.

Keywords: zeolites, ion exchange, mesolite, natrolite, analcime, spilites, albite, orthoclase, titanite, clinopyroxene, the Karadag volcanic massif, the Mountain Crimea

REFERENCES

- Barrer R.M. Hydrothermal chemistry of zeolites. London-N.Y.: Academic Press, **1982**. 424 p.
- Brinken O.A. About natrolite crystals from Mt. Karadag in Crimea. *Proc. Imper. Akad. Sci. Saint Petersburg*, **1914**. P. 479–484 (in Russian).
- Chirvinsky P.N. Zeolites at Karadag. *Izv. Donskogo Polytechnic Institut. Novocheerkassk*, **1919**. Vol. VII. P. 168–208 (in Russian).
- Dogal Yu.M., Radzivil V.Ya., Tokovenko V.S., Chernyavsky S.V., Mihalenok D.K. Volcans of the Karadag. Kiev: Naukova Dumka, **1991**. 104 p. (in Russian).
- Dvoichenko P.A. Minerals of Crime. *Zapiski Crimean Obshchestva Estestvoispytateley and Lyubiteley Prirody*. Simferopol, **1914**. Vol. 4. 208 p. (in Russian).
- Fersman A.E. Materials for knowledge at zeolites of the Russia. *Proc. Geol. Museum Imper. Akad. Sci. SPb.*: **1911**. Vol. VII. Pt. 5. P. 181–204 (in Russian).
- Ivkin N.M. About analcime at Karadag. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1955**. Vol. 84. N 2. P. 226–227.
- Lagorio A. Itineraire geologique par le Kara-Dagh. Guide des excursion du VII Congres Geologique International. **1897**.
- Lebedinsky V.I., Schalimov A.I. The fossilized volcanic mudflow at Karadag, and any especially of Kock-Kaya structure (Eastern Crimea). *Doklady USSR Acad. Sci.* **1967**. Vol. 172. N 6. P. 1405–1408 (in Russian).
- Lebedinsky V.I., Soloviov I.V. Bajocian volcanic structure of the Mountain Crimea. *Geol. J.* **1988**. N 4. P. 85–93 (in Russian).
- Lewinson-Lessing F.Yu., Diakonova-Savelieva E.N. Volcanic group of Karadag in Crimea. *Leninrad: USSR Acad. Sci.*, **1933**. 150 p. (in Russian).
- Logvinenko N.V. Mesolite from Karadag in Crimea. In: *Chemical composition and inner structure of minerals*. Kiev: Naukova Dumka, **1964**. P. 185–191 (in Russian).

- Matrosova T.I., Stepanov V.I., Osolodkina G.A.* Apophyllite from collections of the giant Museum. In: *Within minerals*. Moscow: Fersman Mineralogical Museum, **1997**. P. 65–75.
- Meijers M.J.M., Vrouwe B., van Hinsbergen D.J.J., Kuiper K.F., Wijbrans J., Davies G.R., Stephenson R.A., Kaymakci N., Matenco L., Saintot A.* Jurassic arc volcanism on Crimea (Ukraine): implications for the paleo-subduction zone configuration of the Black Sea region. *Lithos*. **2010**. Vol. 119. P. 412–426.
- Milanovsky E.E., Koronovsky N.V.* Orogenic volcanism and tectonic Alpiian Belt of Euroasia. Moscow: Nauka, **1973**. 279 p. (in Russian).
- Mileev V.S., Baraboshkin E.Yu., Rozanov S.B., Rogov M.A.* Location of paleovolcan Karadag at structure of the Mountain Crimea. In: *Karadag. History, geology, botanic, zoology*. Vol. 1. Simferopol: Sonat, **2004**. P. 68–93 (in Russian).
- Miyashiro A., Shido F.* Progressive metamorphism in zeolite assemblages. *Lithos*. **1970**. Vol. 3. P. 252–260.
- Muratov M.V.* Geology at Crimea peninsula. Moscow: Nedra, **1973**. 192 p. (in Russian).
- Natural zeolites*. Eds. D.L. Bish, D.W. Ming. *Rev. Miner. Geochem.* Vol. 45. **2001**. 654 p.
- Pchelintsev V.F.* Notes about of faune in tuffo-breccias at Karadag (in Crimea). *Doklady USSR Acad. Sci.* **1927**. T. 16. (in Russian).
- Popov S.P.* Mineralogy of the Crimea. Moscow: USSR Acad. Sci., **1938**. 352 p.
- Reed S.J.B.* Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge: University Press, 1996.
- Schcabara M.N.* About zeolites at Crimea. *Doklady USSR Acad. Sci.* **1940**. Vol. 26. N 7. P. 667–669.
- Sludsky A.F.* Mt. Karadag in Crimea and its geological past. *Zapiski Crimean Obshchestva Estestvoispytatelei and Lubitelei Prirody*. **1911**. Vol. I. P. 33–43. (in Russian).
- Spiridonov E.M.* Gemstone deposits of the former Soviet Union. *J. Gemmol.* **1998**. Vol. 26. N 2. P. 111–125.
- Spiridonov E.M.* Metamorphic rocks at kimmerides of the Mountain Crimea. In: *Problems of tectonic and geodynamic Earth core and mantle*. Moscow: Geos, **2018**. Vol. II. P. 223–227 (in Russian).
- Spiridonov E.M., Fedorov T.O., Ryakhovsky V.M.* Magmatism of the Mountain Crimea. *Bull. MOIN. Geology*. **1990**. Vol. 65. N 4. P. 119–134. N 6. P. 102–112 (in Russian).
- Spiridonov E.M., Korotaeva N.N., Ladygin V.M., Ovsyannikov G.N., Putintseva E.V., Semikolennykh E.S., Frolova Yu.V.* Island-arc avgite-bytownite-labradorite dacites of the Karadag, Mountain Crimea. *Moscow University Geol. Bull.* **2019**. N 5. P. 53–61 (in Russian).
- Spiridonov E.M., Ladygin V.M., Yanakieva D.Ya., Frolova Yu.V., Semikolennykh E.S.* Agates in metavolcanic rocks (geological situations, parameters and time of transformation fresh volcanic rocks into mandelstone with agates). *Spec. Vol. Vestnik RFBR. MOLNET*. **2014**. 66 p. (in Russian).
- Spiridonov E.M., Putintseva E.V., Lavrov O.B., Filimonov S.V., Ovsyannikov G.N.* Loup regional metamorphism at L.L. Perchuk: low-grade variants. In: *“In keelwater of the big ship”: today problems at magmatism, metamorphism, and geodynamic*. Chernogolovka: IEM RAS, **2018**. P. 71–72 (in Russian).
- Suprychov V.A.* New data of the heulandite from magmatic rocks at Crimea. *Dokl. Ukraine Acad. Sci. Ser. B*. **1968**. N 9. P. 800–804 (in Ukrainian).
- Thompson A.B.* P_{CO2} in low-grade metamorphism: zeolite, carbonate, clay minerals, prehnite relations in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂–H₂O. *Contrib. Miner. Petrol.* **1971**. Vol. 33. N 2. P. 145–161.
- Tishchenko A.I.* Minerals of the Crimea. Simferopol: Bisnes Inform, **2015**. 304 p. (in Russian).
- Tschernich R.W.* Zeolites of the World. Phoenix, AZ, **1992**. 563 p.
- Wüst T., Armbruster T.* Na- and K-exchange experiment on laumontite. *Neues Jahrb. Mineral. Monat.* **1999**. S. 27–34.