

М. Д. Дорфман, Т. А. Бурова

ГИПЕРГЕННЫЙ БАРИТ
В ХИБИНСКОМ ЩЕЛОЧНОМ МАССИВЕ

Образование анатаза по лампрофиллиту, сфену и мурманиту под влиянием процессов выветривания в Хибинском массиве описано Е. И. Семеновым (1957) и М. Д. Дорфманом (1960). Отмечено, что при изменении сфена образуется анатаз, при изменении мурманита — ниобанатаз, а при выветривании лампрофиллита — вместе с анатазом и лимонит (Семенов, 1957). Натрий, стронций, кальций и другие элементы выщелачиваются и выносятся.

Интересный случай поверхностного изменения лампрофиллита с образованием анатаза и барита был установлен нами в Хибинском массиве на плато Расвумчорр близ апатитового цирка. В рихторрите среди свалов-глыб обнаружено небольшое гнездо лампрофиллита (в поперечнике до 15 см), почти полностью замещенное землистой массой лейкоксена. Псевдоморфозы сохраняют не только очертания крупных пластин первичного агрегата, но даже и следы спайности минерала. Мелкие реликты неизмененного лампрофиллита (3—6 мм) видны лишь на участках близ контакта гнезда с вмещающей породой или внутри глыб, где процессы выветривания проявились в слабой степени.

Преобладает землистая масса (твердость 1), окрашенная участками в желтый или желтовато-серый цвет. В ней в направлении вытянутости измененных пластин лампрофиллита наблюдаются очень тонкие прерывистые ярко-желтые полоски толщиной не более 0,1 мм, которые, соединяясь поперечными перегородками, образуют своеобразный каркас. Твердость их — около 3, излом раковистый или неровный. Полоски хрупкие.

Внутри ячеек, заполненных землистым веществом псевдоморфозы, в свою очередь обособляются мелкие стяжения неправильной формы или овалы того же состава (0,1—0,3 мм в диаметре), что и каркас. Кроме того, в псевдоморфозах наблюдается небольшое количество очень мелких, разрозненных, почти нацело окисленных зерен пирротина, до 2 мм в поперечнике. Иногда видны пленки окислов железа, а также тонкие секущие прожилки неизмененного эгирина. Следы выветривания обнаруживает и нефелин. Полевой шпат остается неизменным, что характерно для процессов выветривания нефелиновых сиенитов Хибинского массива (Дорфман, 1960).

В иммерсионных препаратах землистая разновидность лейкоксена, как и «каркасная», на поляризованный свет не реагирует. Лишь в первой наблюдаются слабо поляризующие участки, видимо, за счет механической примеси. Каркасная разновидность просвечивает в тонких сколах зеленовато-желтым цветом. Показатель преломления у землистой разновидности больше 1,78, у каркасной $Ng' = 1,643$, $Np' = 1,633$.

Отбор материала на спектральный, химический и рентгеновский анализы представлял значительные трудности, так как все отмеченные выше разновидности тесно сростаются друг с другом. Поэтому результаты спектрального анализа (табл. 1) характеризуют не мономинеральный состав каждой из выделенных разновидностей, а преобладающую часть смеси — землистую или каркасную.

Состав свежего лампрофиллита по результатам спектрального анализа мало отличается от состава продуктов его изменения. В землистой разновидности несколько увеличивается содержание Ta, Nb, Fe, в то время как в «каркасной», по сравнению с землистой, резко возрастает количество Ba.

Таблица 1

Таблица 2

Результаты спектрального анализа лампрофиллита и продуктов его выветривания

Элементы	Лампрофиллит	Землистый анатаз	Ячеистый каркас (барит с анатазом)
Be	—	2	—
Ta	—	2	—
Mn	3	3	1
Mg	5	6	3
Si	9	10	5
Nb	—	4	—
Fe	6	10	4
Al	1	1	5
V	—	3	2
Ti	9	10	8
Cu	1	4	1
Ca	3	4	3
Sr	6	5	6
Ba	<1	2	10
Na	5	5	6
Y	7	6	—
Ce	—	—	1

Неполный химический анализ продуктов выветривания лампрофиллита

Оксиды	Вес. %	Атомные количества
SiO ₂	15,81	2635
TiO ₂	46,72	5846
ZrO ₂	—	—
Al ₂ O ₃	0,82	160
Fe ₂ O ₃	15,21	1901
MgO	1,54	382
MnO	0,08	12
CaO	0,03	5
SrO	0,01	1
BaO	1,92	125
Nb ₂ O ₅	0,56	42
Ta ₂ O ₅	0,05	2
SO ₃	1,17	140
H ₂ O-110°	5,19	—
H ₂ O до 500°	4,37	5672
H ₂ O до 900°	0,65	—
Сумма	94,13	

Результаты химического анализа (табл. 2) отражают суммарный состав продуктов выветривания лампрофиллита. На химический анализ была выделена небольшая навеска в 0,5 г¹. Малое количество материала не позволило определить в ней предполагаемые элементы, в частности — щелочи, Cl и др. О том, что Na (возможно, и K), Al, Mg входят в состав пробы, говорят результаты спектрального и химического исследования. Вероятно, эти элементы являются составной частью механической смеси — силикатов типа полевого шпата, нефелина или цеолита.

Расчет анализа приводит к следующим результатам²: анатаза — 52,5% (в нем Ti изоморфно замещается Nb и Ta), барита со следами Sr — 2,4%,

¹ Проба с трудом разлагается в крепкой серной кислоте.

² Содержание каждого минерала в псевдоморфозах рассчитывалось без учета воды, входящей в состав гидротермита и кремневой кислоты в неопределенных количествах. Вероятно, часть воды связана также с силикатами и, возможно, с анатазом.

гидрогётита — 16,7%, кремневой кислоты — 18%. О том, что вода в минералах связана в основном с гидрогётитом и аморфной кремневой кислотой, говорят результаты последовательного нагрева навески до 110, 500 и 900° (табл. 2).

Термическим анализом, кроме ряда остановок до 500°, отвечающих выделению воды, установлен экзотермический эффект при 915°, связанный, по-видимому, с переходом анатаза в рутил (Щепочкина, 1958). Небольшая, но четкая эндотермическая остановка с максимумом при 1180° характерна для баритового эффекта. Последующая эндотермическая реакция при 1200—1215° отвечает, видимо, эвтектике и частичному плавлению пробы (Цветков, Вальяшихина, 1955).

Для подтверждения полученных выводов и более точной диагностики минералогического состава продуктов выветривания лампрофиллита был получен ряд порошкограмм. Землистая разновидность оказалась идентичной анатазу (табл. 3).

Таблица 3

Порошкограмма анатаза (Си-антикатод;
2R = 57,2 мм; d = 0,3 мм)

hkl*	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$	hkl	I	$\frac{d_{\alpha}}{n}$
—	4	4,617	203	5	1,676
101	10	3,505	—	3	1,493
—	3	2,832	116	1	1,372
—	1	2,583	—	2	1,348
103	5	2,425	300	4	1,253
200	7	1,913	224	3	1,175
210; 105	8	1,715	—	—	—

* Индексы приводятся по В. И. Михееву (1957) при сравнении с порошкограммой анатаза.

Диффузный характер линий свидетельствует либо о слабой кристалличности минерала, либо о микрокристалличности агрегатов. Порошкограмма «каркасной» разновидности оказалась сходной с порошкограммой барита (табл. 4). Эти качественные показатели в общем не давали ясного представления о характере выделения вторичных минералов, об особенностях морфологии кристаллов, если таковые образовывались, и, наконец, о взаимоотношениях между анатазом и баритом. Однозначный ответ на все эти вопросы был получен с помощью электронной микроскопии, выполненной методом реплик в лаборатории ИГЕМ АН СССР А. И. Горшковым.

Землистый анатаз, составляющий резко преобладающую часть псевдоморфоз, даже при увеличении в 24 000 раз не обнаружил заметных следов кристалличности. Для всех разновидностей оказалась типичной однородная шагреневая поверхность, отдельные утолщения которой не превышают сотых долей микрона. По формам выделения различаются: а) округлые почковидные стяжения (рис. 1); б) сплошные «зернистые» массы с кристаллами барита (см. рис. 3); в) участки, состоящие из параллельных друг другу полос; эта последняя разновидность, видимо, отражает направление реликтовой спайности первичного минерала, обладавшего весьма совершенной спайностью в одном направлении.

Участки, слагающие каркас псевдоморфоз, местами имеют существенно баритовый состав. Барит нередко образует правильные хорошо

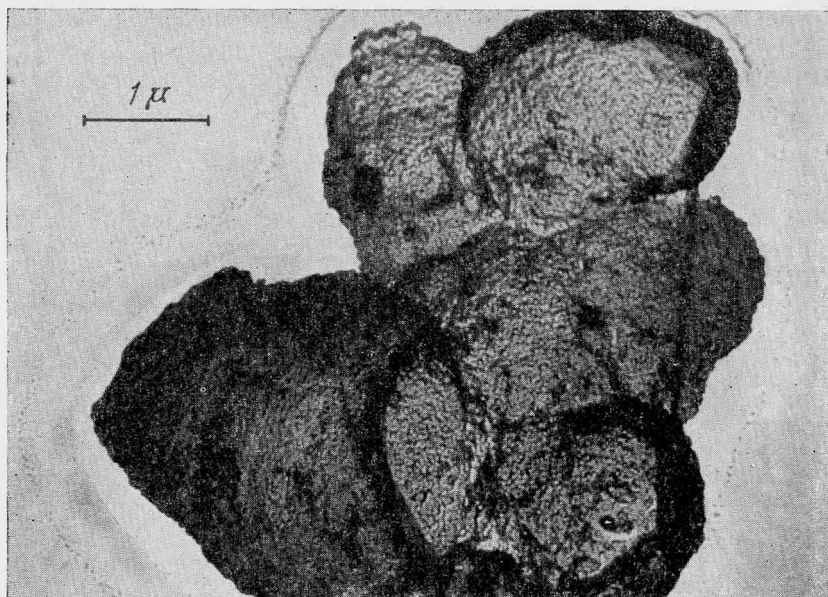


Рис. 1. Почковидные образования анатаза. Снимок под электронным микроскопом

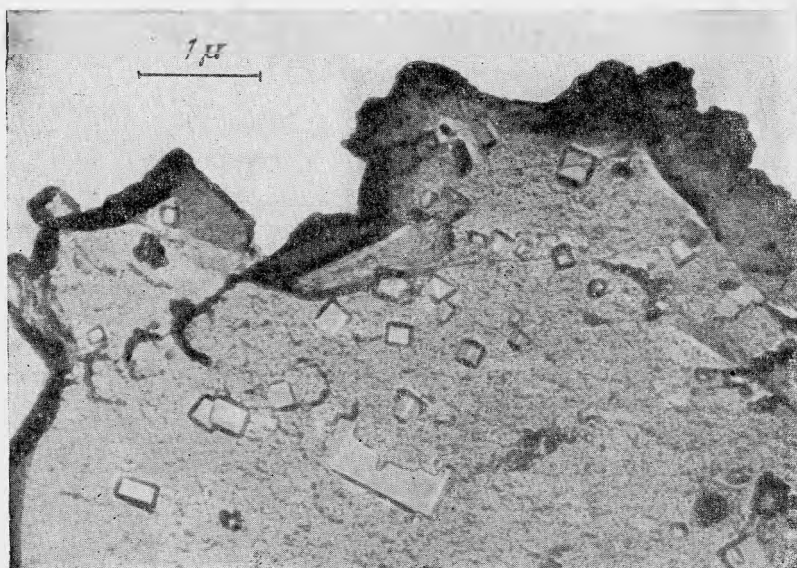


Рис. 2. Кристаллы барита в анатазе. Снимок под электронным микроскопом

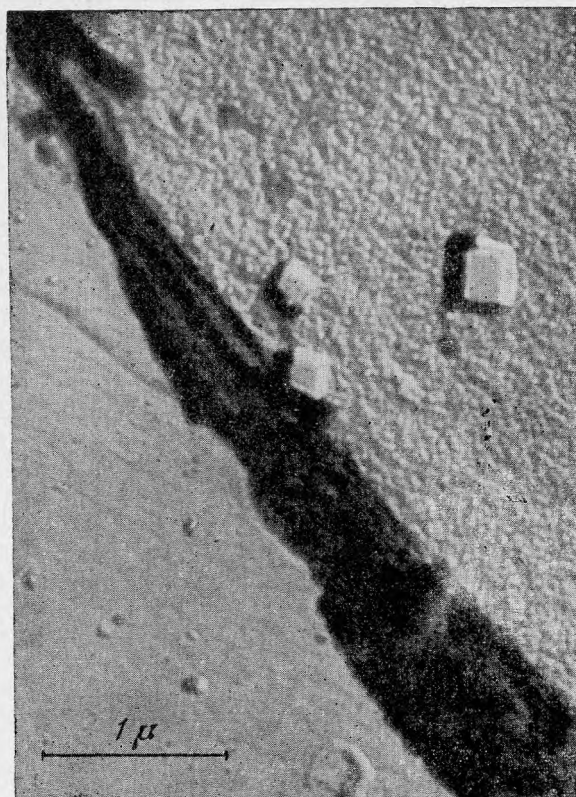


Рис. 3. Скелетные формы роста барита в анатазе. Снимок под электронным микроскопом

ограниченные кристаллы, среди которых различаются три разновидности¹ -- таблитчатая, псевдокубическая и скелетная. Таблитчатая (рис. 2; рис. 4, а) разновидность характеризуется сильным развитием грани пинакоида c (001) и сравнительно слабым развитием ромбической призмы o (011)

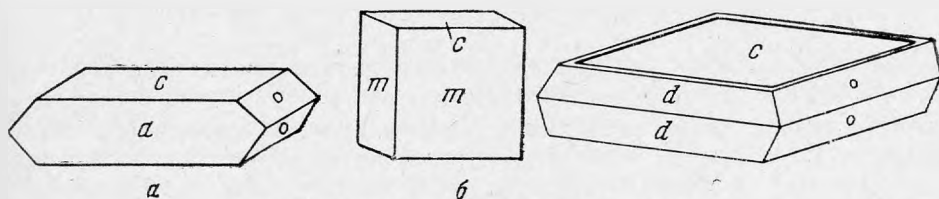


Рис. 4. Разновидности кристаллов барита:
а — таблитчатая; б — псевдокубическая; в — скелетная

и пинакоида a (100). Максимальный размер отдельных кристаллов достигает 1 μ . Кристаллы этого типа, нередко срастаясь параллельно, образуют почти сплошные участки барита. У псевдокубической разновидности (рис. 2; рис. 4, б) грани c (011) и m (110) развиты более или менее в одинаковой степени. Размер кристаллов не превышает 0,2 μ . Очень интересны

¹ Форма кристаллов, наблюдаемая в электронном микроскопе, определялась по атласу Гольдшмидта. По стереографическим снимкам методом сравнения устанавливались также и индексы отдельных граней.

и характерны скелетные формы роста (рис. 3). На снимках видны грани с (001), *o* (011) и *d* (102) (рис. 4, *a*, *б*). По бордюру (001) выделяется узкая полоска, за которой следует впадина (рис. 4, *в*). Кристаллы этой разновидности встречаются сравнительно редко и, как кристаллы второй разновидности, приурочены к анатазу, выполняющему ячейки каркаса или участки близ перегородок каркаса.

Выветривание лампрофиллита в обычном случае, как отмечено было выше, приводит к образованию анатаза и лимонита. В присутствии пирротина процесс развивается по-иному.

Как известно, выветривание минерала начинается с того, что первыми выносятся самые крупные катионы. Когда структура минерала уже в какой-то степени нарушена, начинают выноситься и другие катионы, если они не входят в состав новообразований. В хибинском лампрофиллите постоянно присутствуют Ва от 1,09 до 6,75%, иногда до 10,51% (Дудкин, 1959), и Sr от 7,99 до 14,49% (Бонштедт, 1937). Стронций изоморфно замещается Ва, Na ← К; Ti ← Nb, Та, Fe, Mn. Самыми крупными катионами являются Ва — 1,43 Å, Sr — 1,27 Å, Na — 0,98 Å.

Таблица 4

Порошкограмма барита (Cu-аникатод;
2R = 57,3 мм; d = 0,3 мм)

<i>hkl</i> *	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$	<i>hkl</i>	<i>I</i>	$\frac{d_x}{n}$
—	5ш	3,415	—	4	1,513
021	4	3,325	006	2	1,460
112	5	3,047	035	4	1,412
121	3	2,810	400	2	1,350
200	3	2,695	421; 235	6ш	1,252
122	1	2,440	226	1	1,210
212	4	2,205	—	1	1,187
131; 221	10	2,103	306	1	1,145
104	2	2,042	—	1	1,130
033	3 } ш	1,860	263	5дв	1,092
	3 } ш	1,830	—	2	1,027
232	3	1,650	—	—	—

* Индексы приводятся по В. П. Михееву (1957) при сравнении с порошкограммой барита.

Начальная стадия выветривания лампрофиллита характеризуется высвобождением бария и одновременным окислением пирротина с образованием серной кислоты. Барий вступает в реакцию с ионом SO_4^{2-} и выпадает в виде барита, минерала определенного структурного мотива. В дальнейшем в реакции может принимать участие и Sr, но он вынужден подчиняться существующей уже структуре барита и изоморфно замещать в ней барий.

Выпадение $BaSO_4$ на первой стадии процесса объясняется также более низкой растворимостью в воде $BaSO_4$, чем $SrSO_4$ (табл. 5).

Кроме того, свободная энергия при кристаллизации $BaSO_4$ несколько выше, чем свободная энергия при образовании $SrSO_4$: $\Delta F_{BaSO_4}^\circ = 323$ ккал, $\Delta F_{SrSO_4}^\circ = 318$ ккал.

Из сказанного видно, что несмотря на количественное преобладание Sr над Ва, по лампрофиллиту образуется барит, но не целестин. О том, что в образовании барита принимает некоторое участие и Sr, говорят результаты спектрального и химического анализов. Количество барита, обра-

Т а б л и ц а 5

Растворимость * $BaSO_4$ и $SrSO_4$ (в г/л)

Соединения	Температура, °С			
	18	25	50	100
$BaSO_4$	0,00222	0,00223	0,00336	0,0039
$SrSO_4$	—	0,01130	—	0,0114

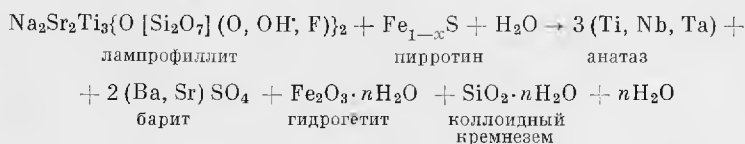
* Справочник по растворимости. Изд-во АН СССР, т. I, 1961.

зующееся в процессе выветривания лампрофиллита, лимитируется только содержанием окисляющегося пирротина. Именно поэтому в проанализированной пробе сравнительно мало Ba и почти нет Sr, хотя суммарное содержание этих элементов в первичном лампрофиллите не менее 14%.

Кристаллы барита и целестина имеют совершенно одинаковый облик, и по внешним признакам различить их невозможно. При диагностике этих кристаллов решающей оказалась порошкограмма, которая для каждого из этих двух минералов имеет вполне определенную характеристику.

Таким образом, в Хибинах установлен новый для этого массива минерал — барит.

Схема реакции выветривания лампрофиллита, учитывая изоморфные в нем замещения, будет следующей:



Все отмеченные в реакции минералы наблюдаются в образцах. Неясным остается только форма нахождения кремнезема. Результаты спектрального и химического анализов указывают на присутствие кремнезема в псевдоморфозах, однако методами рентгеновского и оптических исследований, а также с помощью электронного микроскопа он не устанавливается. Вероятно, $SiO_2 \cdot nH_2O$ выпадает в виде рентгенаморфного тонкодисперсного коллоида. Не исключена возможность, что часть кремнезема, как и избыточное количество Sr, не вошедшее в состав $BaSO_4$, и некоторые другие элементы уносятся за пределы псевдоморфоз и рассеиваются.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Бонштедт Э. М., Борнеман-Старынкевич И. Д. Лампрофиллит. Сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Дудкин О. Б. О бариевом лампрофиллите. — Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88. вып. 6, 1959.
- Дорфман М. Д. Линейная (трещинная) кора выветривания в нефелиновых сенинтах Хибинских тундр. Сб.: «Кора выветривания», вып. 3, 1960.
- Михеев В. П. Рентгенометрический определитель минералов. Госгеолтехиздат, 1957.
- Семенов Е. И. Окислы и гидроокислы титана и ниобия в Ловозерском щелочном массиве. — Труды ИМГРЭ АН СССР, вып. 1, 1957.
- Цветков А. И., Вальящихина Е. П. Материалы по термическому исследованию минералов, II. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 157, 1955.
- Щепочкин Н. И. Физико-химические исследования титанатов бария и железа. — Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 11, 1958.