

18. Григорьев Ив.Ф., Доломанова Е.И. Генетические типы оловорудных месторождений Забайкалья. — Тр. МГРИ, 1956, вып. 29.
19. Смирнов С.С. Некоторые замечания о сульфидно-касситеритовых месторождениях. Изв. АН СССР, 1937. Сер. геол., № 5.
20. Смирнов С.С. Минералогический очерк Яна-Адычанского района. — Тр. ИГН АН СССР, 1941, мин. сер., вып. 46, № 9.

УДК 551.533.25

М.Д. ДОРФМАН

К МИНЕРАЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ В МАССИВАХ АГПАИТОВЫХ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ (Кольский полуостров)

Хибинский и Ловозерский массивы нефелиновых сиенитов издавна привлекают внимание минералогов богатством и своеобразием минеральных парагенезисов. Принято считать, что в их формировании решающую роль играют лишь эндогенные процессы. Даже в тех случаях, когда для ряда породообразующих и редкометаллических минералов было установлено интенсивное их замещение водосодержащими, слабонакристаллизованными, мучнистыми, колломорфными поздними продуктами, допускается связь вторичных продуктов с гидротермальными процессами. Между тем автором еще в 1962 г. [1] было показано, что в Хибинском массиве в тектонически нарушенных зонах были проявлены процессы выветривания. Позднее все рыхлые отложения, в том числе и площадная кора выветривания, были уничтожены неоднократно повторяющимся оледенением. Сохранилась лишь линейная (трещинная) кора выветривания круто-пологопадающего типа [1] и небольшие остатки переотложенной площадной коры выветривания [2].

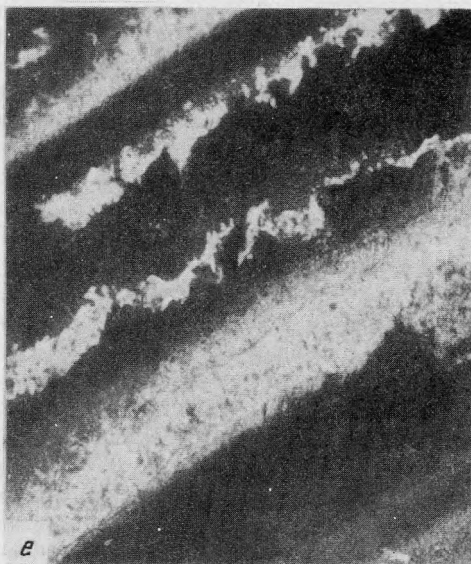
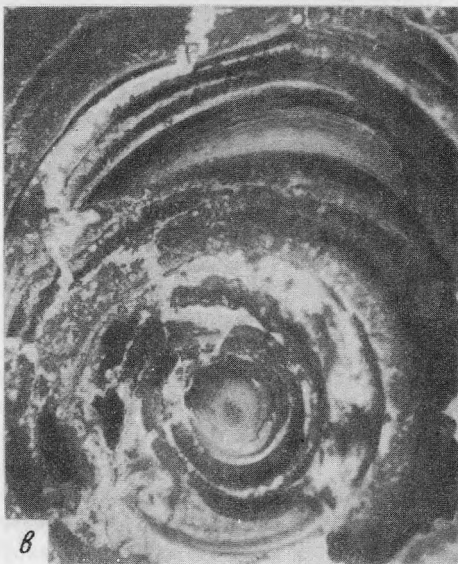
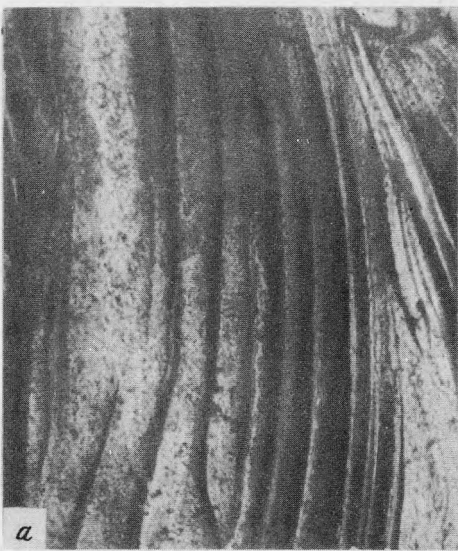
Полевые наблюдения позволили установить, что в современных условиях процессы выветривания на отдельных участках активно развиваются, но в отличие от доледниковых они имеют свою специфику.

Характерной чертой агпаитовых пород является избыток в них натрия и большое содержание фтора, часто связанного с воднорастворимым виллиомитом. Для этих пород типичны сложные по составу и неустойчивые в других условиях силикаты титана, циркона, ниобия и других элементов, которые в гипергенных условиях разлагаются и образуют вторичные минералы. Так, например, в Якупиранге (Бразилия), по эвдиалитсодержащим породам образуется циркониевая кора выветривания, состоящая из смеси бадделеит и гётита, а в Хибинах — цирфеситовая [3]. Геохимическая особенность подобного рода пород определяет возможность широкого развития в них гипергенных процессов.

Несомненно, что некоторые минералы, аналогичные образующимся в современном процессе выветривания (сода, опал, фосфат натрия и др.) возникли и в далеком прошлом, но неустойчивые на поверхности, они, естественно, не могли сохраниться до наших дней. Поэтому изучение современного выветривания является важным и необходимым, так как позволяет восстановить не только отсутствующие в доледниковой коре звенья, но и установить новые ранее не известные минеральные виды, а также уточнить генезис ряда поздних, принимаемых за гидротермальные, минералов.

Чтобы понять химизм происходящих в природе реакций нами, в дополнение к ранее проведенным экспериментальным работам, были исследованы процессы изменения стенструпина, эвдиалита, натролита и другие минералы в водных растворах, близких по составу к природным. Эти работы позволили качественно моделировать характер и направленность химизма современного процесса выветривания. Полученные результаты суммированы в настоящей статье.

Взаимодействие нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. В горных выработках горы Карнасурт в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов, в виллиомитсодержащих фойяитах, наблюдается образование сталактитов соды и опала. По наблюдениям [4] скорость роста сталактитов за год достигает 10–20 см. Сталактиты приурочены к горным выработкам с постоянно действующей вентиляцией. Причиной образования сталактитов, по Герасимовскому [5], является легкая растворимость виллиомита в атмосферной воде — энергичном агенте разрушения горных пород. По Буссен [4], образование сталактитов произошло в результате разло-



жения алюмосиликатов (нефелина или содалита) циркулирующими водами с одновременным растворением виллиомита. Насыщенные натрием и фтором растворы легко переносят большое количество кремнезема, и при частичном испарении из них выпадают карбонаты натрия и опала. Калий и алюминий при этом из разрушающегося нефелина не выносятся, а входят в продукт его разложения, так называемый шпреуштейн.

Для понимания химизма процесса, в результате которого образуются сталактиты соды и опала, нами был поставлен ряд опытов, в которых было изучено действие на нефелин воды и водных растворов фтористого натрия в присутствии двуокиси углерода [6].

По результатам экспериментальных работ, образование соды и опала в нефелиновых сиенитах, содержащих виллиомит, происходит в три стадии: разложение нефелина водными растворами, перенос ими карбонатов натрия и кремния, выпадение минералов из растворов. Важнейшей стадией в этом процессе является разложение нефелина с образованием минеральных растворов, из которых в последующем получают сталактиты или натечные формы.

Внешне сталактиты кажутся однородными и плотного сложения. Поверхность их неровная и часто как бы с наплывами. Структура концентрически скорлуповатая. Такая особенность строения вызвана не только спецификой условий их образования, но и чередованием слоев опала и соды. При высыхании сталактиты при ударе распадаются на скорлуповатые обломки опала, покрытые мучнистым слоем соды.

Опал — главный минерал, слагающий тело сталактита. Цвет его белый, светло-серый или светло-розовый. При высыхании розовый оттенок почти исчезает. Появляются мелкие трещинки дегидратации. Минерал изотропный. При одном николе обнаруживает бурю окраску, интенсивность которой постепенно увеличивается к периферии до темно-бурой, непросвечивающей (рис. 1, а). Такое распределение окраски в опале в пределах отдельных слоев позволяет установить цикличность его роста и микроплотность, т.е. специфику выпадения геля кремнезема из растворов. Причина бурой пигментации остается неясной. Показатель преломления различных участков слоя заметно не меняется (1.459 — 1.460).

Ядро сталактита округлой или овальной формы слагается тончайшими зонами различно окрашенного опала. За ним, как это видно в шлифах (рис. 1, б), следует серия концентрических слоев, толщина которых постепенно увеличивается от сотых долей до 2—4 мм. Общая направленность увеличения слоев опала, как и соды, нередко нарушается появлением более тонких полос или развитием асимметричных линзовидных участков соды (рис. 1, в). Границы слоев опала четкие и резкие.

Исследование структуры опала сталактитов (7) показало, что это пористое образование с размером пор от 20 до 100 Å. Сам каркас представляет собой структуру, образованную в разной степени упорядоченными кислородными тетрадрами. Их пространственное расположение может быть различным. Наиболее разупорядоченную и рыхлую структуру имеет самый молодой опал из сталактитов. С увеличением возраста структура его становится более упорядоченной. Опал из тех же горных выработок горы Карнасурт, пролежавший в фондах Минералогического музея АН СССР более 30 лет, обнаруживает признаки структуры между α-тридимитом и люссатитом. Количество воды как-то связано со структурой каркаса и возрастом опала. Большая часть воды (~70%) является слабо связанной и легко удаляется в пределах температур до 200—280°. Более сильно связанная вода (~30%) имеет гидроксильный характер и ее удаление связано с нагреванием опала до 1000°С.

Трона — $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ является вторым минералом, входящим в состав сталактита. Макроскопически, в свежих образцах, она трудно различима. Видимой становится тогда, когда начинает высыхать. При высыхании трона переходит в хрупкое мучнистое вещество, термонарит, чередующееся со слоями опала. В шлифах

Рис. 1. Структура сталактитов опала, содержащих трону

а — характер цикличности колец опала близ ядра; постепенное увеличение интенсивности окраски опала в пределах зоны; при одном николе, увел. 70; б — постепенное увеличение толщины отдельных слоев опала вокруг ядра сталактита; при одном николе, увел. 70; в — концентрически-скорлуповатое строение сталактита, состоящего из чередующихся слоев опала и троны (белое), Р — трещины разрыва шлифа, николи скрещены, увел. 10; г — ритмичное чередование колец опала (черное) и троны (белое); ядро и белые неправильных очертаний пятна — выкрашенные участки шлифа; николи скрещены, увел. 20; д — прерывистые слои троны на отдельных участках сталактита; николи скрещены, увел. 20; е — чередование слоев опала и троны в краевых частях сталактита; трона (белое) пропитывает непосредственно с ней граничащие участки колец опала; николи скрещены, увел. 46

обнаруживает агрегатное строение с размером частиц в тысячные доли миллиметра. Чередование колец соды и опала неравномерное (рис. 1, з), толщина слоев увеличивается к периферии. Именно поэтому наружные части сталактитов более хрупкие, чем внутренние. Отдельные интервалы тороновых колец нередко бывают растворенными. Иногда пятна троны развиваются лишь участками, соединяя два—три соседних кольца (рис. 1, д). В пустотах содовых полос изредка наблюдаются мелкие шестоватые агрегаты перекристаллизованной троны, размером 0,10—0,15 мм. Средний показатель преломления троны в микроагрегатах $n_g = 1,535$, а в шестоватых участках $n_g = 1,538 \pm 0,001$, $n_p = 1,410 \pm 0,002$. Двупреломление высокое, погасание почти прямое — $3-5^\circ$. Некоторые участки опала, по-видимому, пропитаны тронной, так как в скрещенных николях они отличаются от опала мерцающими цветами интерференции.

Таким образом, составной частью сталактита является трона, которая при высыхании переходит в термонарит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n_g = 1,520$, $n_p = 1,420$).

По данным Е.И. Семенова, в одном из образцов опала с горы Карнасурт, обнаружены четкие линии криолита [8]. В исследованных нами образцах криолит не установлен. По-видимому, минерал является очень редкой примесью. Сам факт его обнаружения представлял значительный интерес, так как навел на мысль о сложных реакциях, протекающих в породах между нефелином и виллиомитом (см. экспериментальную часть.)

Экспериментальная часть

Взаимодействие нефелина с дистиллированной водой, насыщенной двуокисью углерода. Для опыта взято 100 г нефелина. Минерал измельчен в агатовой ступке до тонины помола 250 меш. Навеска была помещена в стеклянную колбу и залита 2 л дистиллированной воды. Вода насыщалась двуокисью углерода непрерывным барботированием ее из баллона. О скорости растворения судили по накоплению в растворе бикарбоната натрия, содержание которого определялось титрованием вытяжек жидкой фазы 0,1N серной кислоты. Опыт проводился при комнатной температуре и длился непрерывно 239 часов.

Как видно из табл. 1, дистиллированная вода, насыщенная углекислым газом, реагирует с нефелином очень медленно. Продуктом разложения нефелина, переходящего в раствор, является бикарбонат натрия. Накопление бикарбоната натрия в растворе отмечалось только в течение первых суток. Концентрация NaHCO_3 в растворе за первые сутки достигла 0,4 г/л и в дальнейшем оставалась постоянной (в пределах точности химического анализа). Видимо, под действием воды происходит выщелачивание натрия только из поверхностного слоя зерен нефелина, после чего процесс приостанавливается из-за образования защитной пленки кремнезема.

Взаимодействие нефелина с раствором фтористого натрия и углекислого газа. В этом опыте изучали действие на нефелин 3% раствора фтористого натрия, насыщенного двуокисью углерода. Опыт проводился в полиэтиленовой колбе. В колбу помещали 50 г растертого нефелина, 30 г фтористого натрия и 1 л дистиллированной воды. Раствор насыщался двуокисью углерода непрерывным барботированием. О скорости растворения нефелина судили по изменению в растворе концентрации фтора и бикарбоната натрия. Содержание бикарбоната определялось титрованием 0,1N серной кислоты после добавления к пробе хлористого кальция для связывания фтора в CaF . Фтор анализировался методом трилометрического титрования Белчера и Кларка. Второй опыт также проводился при комнатной температуре и длился 285 часов.

Т а б л и ц а 1

Взаимодействие нефелина с CO_2 при комнатной температуре

Время с начала опыта, час	Концентрация NaHCO_3		Время с начала опыта, час	Концентрация NaHCO_3	
	г/л	моль/л		г/л	моль/л
0	0	0	99,0	0,38	0,0045
23,5	0,42	0,005	122,5	0,50	0,0060
54,0	0,42	0,005	150,5	0,42	0,005
77,0	0,42	0,005	197,5	0,42	0,005

Таблица 2

Взаимодействие нефелина с раствором фтористого натрия и CO_2 при комнатной температуре

Время с начала опыта, час	Концентрация NaHCO_3		Концентрация F		Уменьшение концентрации F в растворе, г-ат/л
	г/л	моль/л	г/л	г-ат/л	
0	0	0	12,45	0,6550	—
24,0	5,50	0,0655	11,08	0,5831	0,0719
47,7	9,91	0,1179	10,41	0,5479	0,1071
71,5	11,79	0,1425	9,55	0,5026	0,1524
116,0	14,49	0,1725	—	—	—
143,0	14,81	0,1763	8,59	0,4521	0,2029
167,0	15,50	0,1845	8,47	0,4458	0,2092
193,0	16,30	0,1940	8,13	0,4279	0,2271
215,0	16,59	0,1975	7,47	0,3931	0,2619
239,0	17,16	0,2042	7,71	0,4079	0,2471
285,0	17,94	0,2135	7,75	0,4580	0,2492

В присутствии фтористого натрия накопление в растворе бикарбоната натрия протекает более интенсивно (табл. 2, рис. 2). Наряду с образованием в растворе бикарбоната натрия происходит уменьшение содержания фтора. Процесс накопления в растворе бикарбоната натрия и уменьшения содержания фтора со времени замедляется. За 10 суток концентрация бикарбоната натрия в растворе достигла 17 г/л, что превышает более чем в 40 раз содержание NaHCO_3 в растворе первого опыта, в котором нефелин подвергся действию только воды и углекислого газа.

Кинетика изменения концентрации фтора в начальный период опыта соответствует реакции первого порядка (рис. 3). Накопление в растворе бикарбоната натрия — процесс более сложный и не описывается уравнением кинетики реакций первого и второго порядка.

При медленном испарении раствора второго опыта на воздухе получается смесь двух солей: фтористого натрия и троны. Присутствие этих солей в остатке установлено по кристаллооптическим свойствам. Показатели преломления троны: $n_g = 1,542$, $n_p = 1,410$, погасание — $2-4^\circ$.

Нерастворимый остаток второго опыта был промыт водой и разделен отмучиванием на две фракции. Легковзмучиваемая фракция, судя по данным кристаллооптических и рентгеновских исследований, содержала в своем составе преимущественно криолит. В остатке после отмучивания концентрировался неразложившийся нефелин с небольшой примесью криолита (рис. 4). Присутствие криолита в нерастворенном остатке косвенно подтверждается также результатами химического анализа на фтор. Во взмученной фракции содержание фтора составляло 42—44, а в тяжелой фракции — 8—9%. Кроме нефелина и криолита, другие твердые фазы в нерастворимом остатке не обнаружены.

Исходя из результатов второго опыта, можно сделать вывод, что при действии на нефелин растворов фтористого натрия и углекислого газа он разлагается с образованием криолита и бикарбоната натрия. Бикарбонат натрия образуется не столько за счет натрия нефелина, сколько за счет освобождающегося натрия из виллиомита в результате связывания фтора алюминием в криолит. Накопление натрия в растворе в виде бикарбоната (табл. 2) примерно эквивалентно уменьшению содержания в нем фтора.

Из результатов проведенных опытов оставалось неясным поведение кремния при разложении нефелина. Последний может переходить в раствор в виде кремнезоля и кремнефтористого натрия или оставаться в нерастворимом остатке в виде аморфного кремнезема (опала). Однако присутствие кремния и в растворе и в осадке нами не было установлено. Повторный опыт дал такие же результаты. Следовательно, в лабораторных условиях кремний при выщелачивании нефелина в раствор, вероятно, не переходит и целиком концентрируется в остатке от выщелачивания в виде опала, обнаружить который в присутствии мелкокристаллического криолита затруднительно. Таким образом, разложение нефелина растворами фтористого натрия в присутствии двуокиси углерода идет по следующей реакции: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 12\text{NaF} + 8\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2(3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3) + 8\text{NaHCO}_3 + 2\text{SiO}_2$.

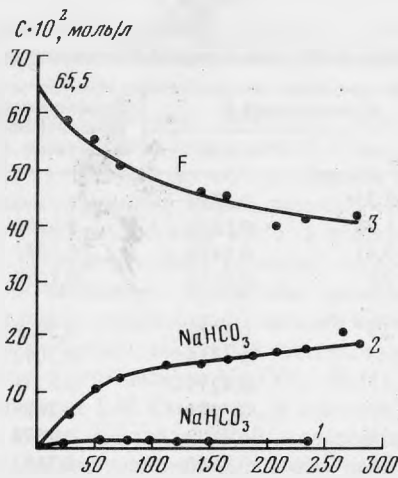


Рис. 2. Изменение концентрации фтора и бикарбоната натрия при обработке нефелина водными растворами

1 – действие на нефелин $H_2O + CO_2$; 2 – действие на нефелин $H_2O + NaF + CO_2$

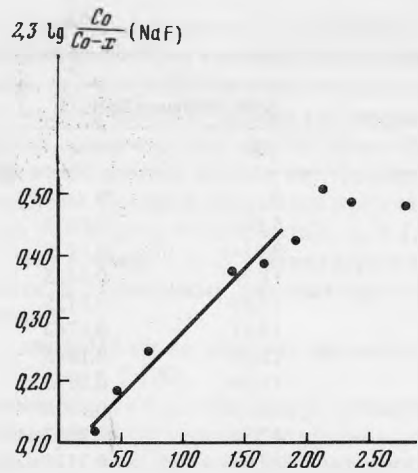


Рис. 3. Логарифмическая зависимость концентрации фтора в растворе от времени

Эта реакция аналогична воздействию фтористого натрия и CO_2 с алюминатом натрия. Последний процесс, как известно, используется для промышленного производства криолита [9].

Характерно, что фтористый натрий в отсутствие углекислоты с нефелином практически не реагирует. Взаимодействие фтористого натрия с нефелином, как показали наши опыты, происходит только в кислой среде с $pH < 7$. Так как при нагревании растворимость двуокиси углерода в воде уменьшается и pH раствора повышается, то повышение температуры не способствует ускорению процесса разложения нефелина фтористо-углекислыми растворами.

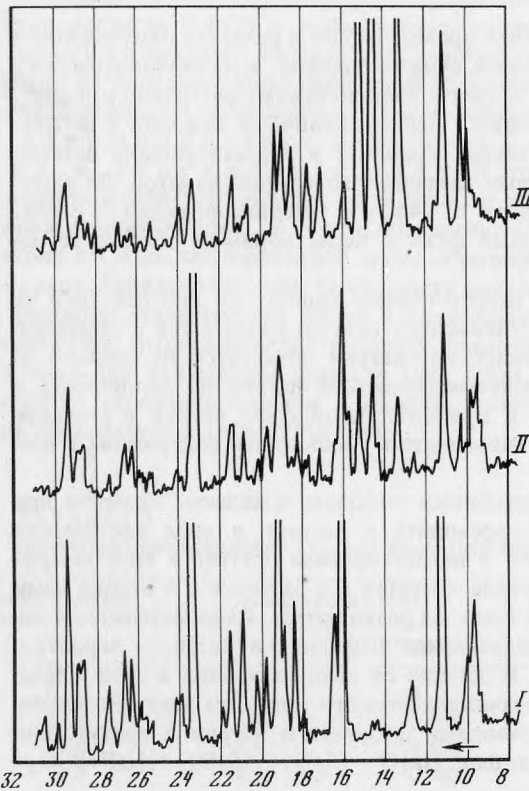
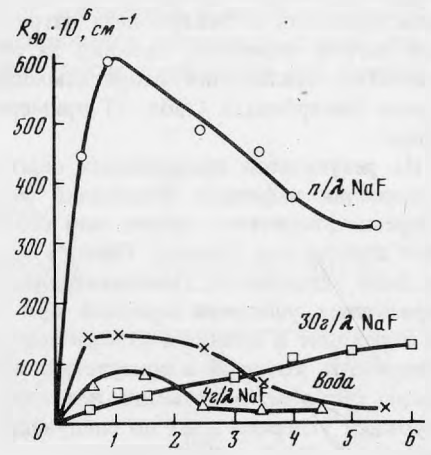


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов разложения нефелина

I – криолит гренландский (эталон), II – легковзвучиваемая фракция, III – остаток после отмучивания

Рис. 5. Изменение коэффициента рассеяния водного раствора фтористого натрия при взаимодействии с нефелином



Миграция кремнезема при гипергенном выветривании нефелина под действием фторсодержащих растворов. В условиях проведенных нами опытов неясным осталась форма нахождения кремнезема и поведение его в растворах [10].

Определение микропримесей кремния в присутствии фтора представляет определенные трудности и не может быть выполнено с большой точностью. Поэтому за поведением кремния при взаимодействии нефелина с фтористыми растворами мы проследили по изменению светорассеяния растворов. Использование светорассеяния растворов для контроля за концентрацией в них кремния нам показалось целесообразным еще и потому, что наиболее вероятной формой нахождения его в растворах могла быть форма кремнезоля. Образование кремнефтористого натрия при разложении нефелина под действием фтористых растворов представляется мало вероятным, так как равновесие этой реакции сдвинуто в сторону образования криолита.

Светорассеяние растворов очень чувствительное свойство, позволяющее обнаруживать в них малые количества вещества в коллоидно-дисперсном состоянии. Рассеивающая способность среды характеризуется коэффициентом рассеяния. Численное значение его определяется из выражения

$$R_{90} = \frac{I_p L^2}{I_0 v},$$

где R_{90} — коэффициент рассеяния под углом 90° к направлению луча возбуждающего света; I_0 и I_p — интенсивности возбуждающего и рассеянного света соответственно; v — рассеивающий объем; L — расстояние от рассеивающего объема до точки наблюдения. Интенсивность светорассеяния, согласно закону Релея, прямо пропорциональна концентрации дисперсной фазы и объему коллоидных частиц. Из уравнения Релея

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 - 2n_0^2} \right)^2 \frac{c}{\rho} v,$$

где λ — длина волны; n_0 и n_1 — коэффициенты светопреломления дисперсной среды и дисперсной фазы соответственно; c и ρ — концентрация и плотность дисперсной фазы; v — объем коллоидных частиц, по величине светорассеяния может быть определен средний радиус коллоидных частиц.

В наших опытах светорассеяние измерялось на установке с фотоэлектрической регистрацией. Она состояла из спектрофотометра СФ-4А, использованного в качестве монохроматора, ПЗ-01, служившей кюветной камерой, фоторегистрирующего блока, фотоумножителя типа ФЭУ-19М, выпрямителя ВС-22 и гальванометра типа М-95 со шкалой 0,1 мкА. Установка позволяла измерить светорассеяния растворов с высокой чувствительностью.

При проведении опытов нефелин измельчался до крупности частиц менее 0,5 мм. Навеска 100 г помещалась в полистиленовую колбу, куда заливалось 800 мл раствора фтористого натрия. В растворе при комнатной температуре через полистиленовую трубку пропускалась газообразная CO_2 . Через определенные промежутки времени отбирались пробы жидкой фазы, фильтровались через бумажный фильтр (синяя лента) и измерялось светорассеяние.

Разложение нефелина растворами фтористого натрия сопровождается переходом кремнекислоты в раствор в форме кремнезоля, о чем можно судить по увеличению коэффициента рассеяния в десятки и сотни раз (табл. 3, рис. 5). Коллоидообразование наиболее интенсивно протекает при действии разбавленных растворов фтористого натрия с концентрацией около 1 г/л. Вода, не содержащая фтор-ионов, вызывает менее интенсивное коллоидообразование, чем фторидные растворы. С увеличением NaF в исходном растворе скорость разложения нефелина возрастает, однако переход кремнекислоты в раствор уменьшается. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что при обработке нефелина фтористым натрием с концентрацией 30 г/л кремнекислота в раствор практически не переходит, оставаясь в осадке в форме опала.

Растворы кремнезоля, образующиеся при разложении нефелина, неустойчивы, со временем подвергаются коагуляции, о чем также можно судить по уменьшению коэффициента рассеяния (рис. 5). Коэффициенты рассеяния растворов в первые 0,5–4,5 ч с начала опыта увеличиваются, а затем медленно уменьшаются.

Кинетика изменения коэффициента рассеяния при разложении нефелина очень непостоянна. Результаты измерений параллельных опытов плохо согласуются между

Таблица 3

Изменение коэффициента рассеяния R_{90} при взаимодействии нефелина с водой и раствором фтористого натрия

Время с начала опыта, час	Коэффициент рассеяния $R_{90} \cdot 10^6$ при содержании в исходном растворе, г/л				Время с начала опыта, час	Коэффициент рассеяния $R_{90} \cdot 10^6$ при содержании в исходном растворе, г/л			
	0,00	1,00	4,00	30,00		0,00	1,00	4,00	30,00
0,0	3,7	2,65	5,3	6,0	4,0	—	—	—	175
0,5	158	450	75,5	33,9	4,5	—	369	41,3	—
1,0	150	—	—	57,1	5,0	—	—	—	117
1,5	—	606	101	—	5,5	33,8	363	—	—
2,0	—	—	—	50,8	6,0	—	—	—	127
2,5	142	519	31,6	—	24	—	98	12,2	34,9
3,0	—	—	—	90,3	96	—	—	9,5	—
3,5	79,2	476	—	—	—	—	—	—	—

собой. Однако общий характер изменения коэффициента рассеяния, свидетельствующий о накоплении в растворе коллоидно-дисперсной фазы до определенного содержания ее и о последующей коагуляции ее, строго соблюдается при всех опытах.

Одна из проб (табл.4) выдерживалась в закрытом полиэтиленовом флаконе, раствор в котором периодически насыщался углекислым газом, в течение 2,5 лет. Из раствора этой пробы выпал небольшой осадок кремнегеля. В растворе осталось небольшое количество кремнезоля с радиусом частиц около 10 нм. Радиус частиц вычисляется по уравнению Релея после подстановки значения $n_0 = 1,333$ (вода), $n_1 = 1,409$, $\rho = 1,731$ (опал с содержанием воды 28,04%). В начале опыта (через 1 час. 45 мин. после его начала) в растворе также обнаружено небольшое количество кремнезоля (табл. 4), однако в виде более крупных частиц с радиусом около 50 нм. В условиях лабораторных опытов, по данным химических анализов, при разложении нефелина в раствор переходит, таким образом, незначительное количество кремнекислоты. Основная масса его остается в нерастворимой форме в остатке от выщелачивания.

Относительный переход кремния в раствор при разложении нефелина увеличивается при снижении концентрации фтористого натрия в исходном растворе. При концентрации фтористого натрия в исходном растворе около 1 г/л при выщелачивании нефелина в нем может накапливаться такое количество кремния, которое соизмеримо с концентрацией карбоната натрия. Исходя из этого можно заключить, что разбавленные растворы фтористого натрия могут служить переносчиками кремния в природных условиях. Источником фтора является виллиомит, среднее содержание которого в фойяитах 0,14%, т.е. аналогично фтору при оптимальных условиях эксперимента.

Минералы группы соды наблюдаются не только при образовании сталактитов. В Хибинах, где виллиомит отмечается лишь в отдельных пегматитовых телах или эпигенетических жилах, сода в виде термонатрита образуется на свежих отвалах сразу после дождя в виде прозрачных корок толщиной до 1,5 см (отвалы штольни "Материальная" на горе Юкспор, откаточный штрек "Центрального" рудника и др.). При высыхании она становится снежно-белой. Последующий дождь ее полностью растворяет. Аналогичный процесс наблюдается на отдельных участках керна скважин Коашвинского апатитового месторождения. В интервалах до 100 м, где присутствует рассеянная вкрапленность виллиомита, на влажных поверхностях керна образуется корка соды. При высыхании отдельные участки породы вспучиваются и легко рассыпаются от удара.

Таблица 4

Изменение состава раствора фтористого натрия при взаимодействии с нефелином

Продолжительность взаимодействия	Концентрация NaF в исходном растворе, г/л	Состав раствора после взаимодействия, г/л			Коэффициент рассеяния, $R_{90} \cdot 10^6$	Средний радиус частиц, нм
		F	SiO ₂	Na ₂ CO ₃		
1 час 45 мин	4,0	0,33	0,0060	6,10	11,3	10,4
2,5 часа	1,0	0,22	0,0048	0,64	281,0	49,5

В глубине горных выработок Кукисвумчоррского рудника образуется десятиводная сода ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Первое упоминание о соде в Хибинах мы находим в статье П.К. Семенова [11]. Автор отмечает, что постоянным спутником "содового минерала" в полевошпатовых и пектолитовых жилах является виллиомит. На воздухе во влажной среде минерал быстро разлагается и покрывается белым налетом. По данным химического анализа и оптических констант, а позднее по результатам рентгеновского исследования, минерал был диагностирован как термонарит. Повторно минерал был обнаружен на том же месторождении еще в двух точках разведочного квершлага горизонта +332 м [21]: 1) в трахитоидных сфеновых ийолитах во вскрытой пустоте, диаметром около 60 см, пространственно приуроченной к зоне разлома; на северной стенке наблюдалась друза крупных прозрачных кристаллов соды; 2) в эгириновом прожилке с полевым шпатом в трахитоидных малиньитах сода выполняет центральную часть жилы, где образует плотный мономинеральный полупрозрачный агрегат, участками напоминающий слежавшийся снег. Иногда в ней наблюдаются мелкие различно ориентированные облом-

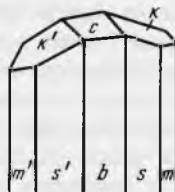


Рис. 6. Кристалл фосфата натрия — $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ки игольчатого эгирина или одиночные скопления густо окрашенного виллиомита размером до 1 см в поперечнике. Виллиомит участками как бы разъеден окружающей его содой.

Сода в горных выработках Кукисвумчоррского апатитового рудника образует крупные короткостолбчатые кристаллы от 1 до 5 см. В свежем виде водяно-прозрачная, бесцветная, напоминает куски льда. Излом раковистый, блеск стеклянный. На воздухе быстро тускнеет, покрывается белой пленкой и становится непрозрачной. В спирте легко гидролизуется, белеет и распадается от легкого прикосновения иглы. Показатели преломления, из-за неустойчивости минерала при комнатной температуре замерить оказалось невозможно: сода переходит в термонарит даже за время приготовления иммерсионного препарата. В составе соды, по данным спектрального анализа, кроме Na, никаких элементов не обнаружено.

Термограмма соды аналогична термограммам, приводимым в литературе [13]. Содержание воды, установленное по термовесовой кривой, близко к теоретической: 63,8 против 62,93%. Избыток вызван условиями хранения образца. Температура плавления $+32^\circ$. При дальнейшем нагревании происходит отщепление молекул воды с образованием метастабильного соединения $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Основной эндотермический эффект в интервале $60-240^\circ$ связан с испарением воды, плавлением и дегидратацией промежуточных форм кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

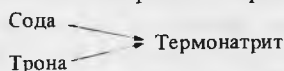
Таким образом, при взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа образуются три минерала группы соды: сода — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, трона — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, термонарит — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При недостатке CO_2 вместо бикарбоната будет образовываться карбонат натрия с различным содержанием воды в зависимости от температуры.

Десятиводная сода кристаллизуется в условиях холодного климата лишь в случае близкого расположения нефелина и виллиомита¹.

Вероятно десятиводная сода могла образовываться не только в современных условиях, но и при процессах выветривания в доледниковый период.

В зоне гипергенеза термонарит является конечной формой выветривания:



Взаимодействие ломоносовита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. В Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов в пегматитовой жиле "Юбилейная" обнаружен ряд новых мине-

¹ В промышленных условиях сода в содовых озерах извлекается методом вымораживания.

ралов (водные щелочные титаносиликаты — ильмайокиит, зорит, раит, пенквилксит; бериллийсодержащий ловдарит и др.), образование которых исследователями трактуется как гидротермальное [14, 15]. Наши полевые наблюдения привели к мысли, что далеко не все эти образования являются следствием гидротермального процесса, а возникли в результате гипергенеза в условиях, близких к современным.

Пегматитовая жила "Юбилейная" приурочена к границе слоев луяврита и вышележащего фойяита. Она вскрыта горными выработками на глубине около 60 м. Мощность жилы — 0,6–0,8 м, зональность — асимметрична. Со стороны лежащего бока, вслед за узкой полевошпатовой оторочкой, следует крупнозернистая полевошпат-эвдиалитовая зона с арфведсонитом, эгирином разных генераций, рамзаитом, нефелином. Далее появляется ломоносвит, размер пластин которого достигает 20–25 см. К висящему боку количество полевого шпата и эвдиалита увеличивается, но размер зерен уменьшается.

Центральная зона (до 0,3 м) замещена плотным натролитом. В нем установлены нептунит, серандит, сфалерит, чкаловит, стенструпин, полилитнионит, маунтинит, лейкосфенит. На стенках кавернозного натролита спорадически образуются водные щелочные титаносиликаты (раит, зорит, майокиит, пенквилксит).

Для того чтобы убедиться, что некоторые из новообразованных минералов, в частности щелочные водные титаносиликаты, могут возникнуть за счет ломоносовита в поверхностных условиях, была проделана следующая работа.

В лабораторных условиях было изучено взаимодействие ломоносовита с фтористыми растворами и изменение растворов при разбавлении водой. Навеска ломоносовита 5 г была растерта и добавлена к 500 мл раствора фтористого натрия с концентрацией 30 г/л NaF. Раствор был насыщен газообразной CO_2 при комнатной температуре и хранился в полиэтиленовом сосуде 6 месяцев. Ежедневно раствор донасыщался газообразной CO_2 и содержимое сосуда периодически перемешивалось.

Под действием фторидного раствора ломоносвит частично растворился (табл. 5). Жидкая фаза со включенными мелкими кристаллами была отделена от более крупной фракции и затем отфильтрована, а мелкий осадок промыт водой и высушен при температуре 95°C . Крупная фракция также была промыта и высушена (ан. 2). При промывании мелкой фракции остатка водой на фильтре (ан. 3) из разбавленного фильтрата выпал белый хлопьевидный осадок. Количество осадка после дополнительного разбавления бидистиллированной водой увеличилось. Образовавшийся хлопьевидный осадок был отфильтрован, промыт спиртом и высушен при 95°C (ан. 4).

Из фильтрата при стоянии выделение хлопьевидного осадка продолжалось. Вторая порция его была также отфильтрована, промыта спиртом и высушена (ан. 5). Полученные осадки были рентгенаморфными. В табл. 5 приведены химические анализы всех исследованных продуктов.

Как видно из результатов химических анализов и их расчетов, крупная фракция ломоносовита, обработанная фторидными растворами, мало отличается от состава первичного минерала. Мелкая фракция оказалась существенно обедненной по содержанию натрия и пятиокси фосфора, но она, как было установлено рентгеновским анализом, существенных структурных изменений не претерпела — изменились лишь интенсивности некоторых линий на дифрактограмме.

Выпавшие из растворов осадки по химическому составу оказались в общем сходными с ломоносвитом, но обеднены натрием и пятиокисью фосфора. Из этого следует, что последний переходит в раствор в виде комплекса, состоящего из SiO_2 , TiO_2 и P_2O_5 . Вероятно, в его состав входит также фтор-ион, придающий стабильность комплексу. При разбавлении водой, из-за снижения концентрации фтор-иона, стабильность комплекса уменьшается и он выделяется из раствора в виде осадка. Продукты разрушения комплекса имеют переменный состав, подобно гидроокислям высоковалентных металлов, образующихся при гидролизе солей. Состав их изменяется с изменением концентрации раствора. По мере разрушения комплексов образуются осадки, в которых содержание кремния уменьшается, а титана и фтора повышается (ан. 4 и 5).

Способность ломоносовита переходить в раствор с образованием кремний-титан-фосфатных комплексов, устойчивость которых зависит от концентраций в растворе фтор-иона, весьма примечательна. В виде таких комплексов ломоносвит, как показали наши опыты, может переноситься растворами в гипергенных условиях, из которых по мере разбавления водой образуются вторичные минералы, содержащие кремний, титан и фосфор.

Таблица 5

Химические анализы ломоносовита и продуктов его разложения

Компоненты	1	2	3	4	5
SiO ₂	25,80	28,04	30,86	25,81	15,39
TiO ₂	20,80	20,77	19,03	27,50	33,51
Al ₂ O ₃	0,64	1,00	0,80	0,70	0,60
Fe ₂ O ₃	1,59	1,42	1,50	3,33	0,30
FeO					
MnO	2,06	2,14	1,94	2,09	2,10
MgO	0,46	0,12	0,23	0,48	0,15
CaO	0,99	1,00	0,74	0,89	0,11
Na ₂ O	26,29	24,56	16,11	4,52	14,88
K ₂ O	0,59	0,54	0,43	0,12	0,42
H ₂ O ⁻	0,54	1,00	3,88	14,39	8,05
H ₂ O ⁺	1,28	1,46	6,65	6,19	1,73
Nb ₂ O ₅	3,71	3,85	4,63	3,57	3,44
ZrO ₂	3,15	2,27	1,75	0,49	4,72
P ₂ O ₅	11,27	10,30	8,05	8,68	8,65
F	0,48	1,94	0,50	2,82	4,93
С у м м а	100,05	100,72	100,00	101,58	102,50
F ₂ = O	0,20	0,82	0,21	1,18	2,07
	99,85	99,90	99,79	100,40	100,43

Аналитик Д.Н. Князева.

Примечание: 1 — ломоносвит, 2 — остаточная крупная фракция ломоносовита, 3 — остаточная мелкая фракция ломоносовита, 4 — остаток, образовавшийся из фторидного раствора при разбавлении водой, 5 — осадок, образовавшийся из фторидного раствора при стоянии.

Расчет химических анализов на кристаллохимические (ломоносвит) и эмпирические (осадки) формулы:

Анализ 1 — (Na, K, Ca)_{3,73} Ti_{3,64} Si₄(O, OH, F)₁₈ · 1,48 Na₃PO₄Анализ 2 — (Na, K, Ca)_{3,39} Ti_{3,27} Si₄(O, OH, F)₁₈ · 1,28 Na₃PO₄Анализ 3 — (Na, K, Ca)_{0,09} Ti_{2,75} Si₄(O, OH, F)₁₈ · 0,88 Na₃PO₄Анализ 4 — (Na_{0,77} Ti_{2,22} Si₂ P_{0,57} O_{9,91} F_{0,69} · 5,25 H₂OАнализ 5 — Na_{3,29} Ti_{3,96} Si₂ P_{0,94} O_{15,73} F_{1,00} · 3,69 H₂O

В группу "Ti" входят Nb, Zr, Al, Mg, Mn.

В природных условиях процесс несомненно осложняется тем, что в нем принимают участие не только ломоносвит, но и другие минералы (нефелин, эвдиалит, чкаловит, клейофан и др.). Поэтому и растворы, образующиеся при взаимодействии с разными по химическому составу минералами, будут более сложными. При гидролитическом разложении образующихся комплексов, при изменении концентрации растворов, pH среды и других физико-химических параметров, будут образовываться осадки различного состава, которые после раскristаллизации и дадут ряд гипергенных минералов. В пегматитовой жиле "Юбилейная" почти все вторичные минералы мелкозернистые или скрытокристаллические, что говорит о их сравнительно недавнем образовании.

Полученные результаты позволяют считать, что процесс современного минералообразования имеет широкое развитие в природных условиях. Два различных по составу осадка, полученные по ломоносвиту, являются убедительным тому доказательством.

Взаимодействие натролита с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. Экспериментальным путем было установлено, что натролит в водных растворах фтористого натрия и углекислого газа ведет себя подобно нефелину: он растворяется с образованием бикарбоната натрия и кремнезема. Таким образом, полости выщелачивания в минерале, на стенках которых кристаллизуются водные щелочные силикаты титана, образуются в гипергенных условиях. Следствием этого процесса является термонатрит: образцы натролита, извлеченные на поверхность, покрываются содой.

Таблица 7

Порошкограмма природного Na_2HPO_4 в сравнении с синтетическим (эталон)
 Си-излучение, Ni-фильтр, $D=57,3$ мм, $d=0,26$ мм

Природный		Эталон (ASTM, 10 = 184)			Природный		Эталон (ASTM, 10 = 184)		
<i>I</i>	d_α	<i>I</i>	d_α	<i>hkl</i>	<i>I</i>	d_α	<i>I</i>	d_α	<i>hkl</i>
1	4,92	9	4,90	101,10 $\bar{1}$	2ш	2,05	7	2,068	131,131
3	4,69	5	4,64	200			7	2,047	230
1	4,24	—	—	—	5	1,988	15	1,994	22 $\bar{2}$
10	3,96	45	3,98	111,11 $\bar{1}$			7	1,988	222
10	3,83	55	3,84	210	5	1,917	17	1,921	420
3	3,41	20	3,42	020	1	1,874	3	1,879	103
1	3,00	—	—	—	2	1,801	7	1,812	113
6	2,88	40	2,880	002	—	—	1	1,788	032
>10	2,80	100	2,805	121,12 $\bar{1}$	—	—	1	1,764	501
>10	2,72	50	2,730	30 $\bar{1}$	6	1,744	17	1,751	33 $\bar{1}$,41 $\bar{2}$
		25	2,720	301			1	1,748	331
6	2,67	20	2,655	012	6	1,710	15	1,712	51 $\bar{1}$,040
		7	2,537	31 $\bar{1}$	—	—	5	1,647	123
2	2,52	3	2,528	311	3	1,631	7	1,635	—
		17	2,453	20 $\bar{2}$			7	1,627	—
5	2,44	7	2,442	202	—	—	<1	1,615	—
5	2,30	7	2,320	400	—	—	7	1,601	—
		—	—	5	2,309	21 $\bar{2}$	6	1,592	13
—	—	7	2,300	212	—	—	5	1,583	—
5	2,20	7	2,05	022	1	1,500	—	—	—
		9	2,197	410	1	1,469	—	—	—
1	2,12	5	2,129	321	5	1,446	—	—	—

*Порошкограмма природного фосфата натрия получена З.П. Размановой.

Процесс этот сопровождается выделением соды при высушивании образца.

Ловозерит в гипергенных условиях в свою очередь подвергается изменению. Неустойчивость его вызвана тем, что в структуре островной характер кремнекислородного радикала (шестерное кольцо из кремнекислородных тетраэдров (Si_6O_{18})) не удовлетворяет требованиям прочности (стержни из Na-полиэдров при тяжелых Zr-узлах). Образуется порошковатый рентгеноаморфный гидратированный минерал типа цирсита [20].

Гипергенный фосфат натрия — Na_2HPO_4 . На плато Расвумчорр рисчорриты, с одной из буровых скважин, в интервале 80–90 м, оказались покрытыми белым порошковатым минералом. При попытке взять керн в руки он развалился на мелкие обломки. Внешне минерал напоминает налет соды, легко растворяется в воде на холоду, но в соляной кислоте не вскипает. По данным спектрального анализа в нем много фосфора и натрия [21].

Новая находка подобного типа позволила повторить полученные ранее результаты и дополнить новыми.

Для исследования порошок был растворен в дистиллированной воде и после отделения от механической примеси путем фильтрования выпарен на водяной бане до объема 5–6 см³. В дальнейшем фильтрат перенесен на часовое стекло. При его испарении в комнатных условиях образовался мелкокристаллический осадок. С периферии выделились единичные кристаллы ромбоздрического облика, а затем удлинненные пустотелые. Порошкограммы природного минерала и выкристаллизованного оказались одинаковыми и идентичными с синтетическим Na_2HPO_4 (табл. 7).

Главными формами измеренных кристаллов являются грани ромбической призмы

Т а б л и ц а 8

Символы и координаты граней кристаллов Na_2HPO_4

Символы	φ	ρ	Символы	φ	ρ
<i>c</i> (001)	0° 00'	0° 00'	<i>s</i> (110)	60° 00'	90° 00'
<i>b</i> (010)	0° 00'	90° 00'	<i>k</i> (021)	0° 00'	29° 30'
<i>m</i> (120)	52° 00'	90° 00'			

Т а б л и ц а 9

Химический анализ фосфата натрия

Компоненты	Вес. %	Мол. кол-во	Атом. кол-во
Al_2O_3	5,50	539	1078
CaO	9,50	1694	1694
Na_2O	39,86	6429	12858
K_2O	0,31	333	66
H_2O (п.п.п.)	9,90	5500	11000
P	0,90	474	
Cl	0,26	73	
P_2O_5	35,50	2500	5000
С у м м а	101,73		
-O=F ₂	0,38		
-O=Cl	0,05		
С у м м а	101,30		

Аналитик Р.Л. Тимофеева

m, *s*, *k* и грани пинакоида *b* и *c* (табл. 8). Развита они неодинаково и поэтому облик кристаллов меняется от изометричного до пластинчатого.

Минерал мягкий, очень хрупкий и легко рассыпается в порошок. Излом неровный, землистый, а в плотных комочках раковистый. Кристаллы, выращенные из раствора, водяно-прозрачные, но через сутки становятся снежно-белыми. В иммерсионных препаратах тонкоигольчатый. Нагасание прямое, удлинение отрицательное. Показатели преломления: в естественном минерале — $n_g = 1,462 \pm 0,003$, $n_p = 1,455 \pm 0,003$; в выкристаллизованном $n_g = 1,460$, $n_p = 1,452$.

Расчет химического анализа (табл. 9) показал, что в пробе, кроме Na_2HPO_4 (98–98,5% от навески), присутствуют еще $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (1,5–2%). Избыток натрия, оставшийся неучтенным, так же как и вода, является, вероятно, результатом не вполне точного анализа, что вполне вероятно при навеске около 30 мгр.

Образование воднорастворимого фосфата натрия в условиях кернохранилища могло произойти только при выщелачивании фосфора из фосфорсодержащего минерала. При визуальном осмотре зерна в породе кроме эгирина, эвдиалита, астрофиллита и чешуек дельхайелита был обнаружен ломоносавит. В шлифах, на участках образования порошкового фосфата натрия, было установлено много мелких чешуек ломоносавита. Известно, что из ломоносавита фосфорная кислота легко удаляется в воде [22]. Таким образом, источником фосфора является, по-видимому, только ломоносавит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный материал со всей очевидностью показывает, что в агпаитовых нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозерского массивов имеют место современные процессы выветривания. Специфической особенностью пород являются в них избыток натрия и большое содержание фтора, связанного с воднорастворимым виллиомитом. Для этих пород типичны сложные по составу силикаты натрия, циркония, ниобия, титана и других элементов, которые в других условиях мало устойчивы. Спецификой

данных пород является также формирование водных растворов поверхностного происхождения, богатых щелочами и фтором. Взаимодействие подобных растворов с горными породами резко ускоряет течение гипергенных процессов, для которых в других условиях потребовалось бы гораздо больше времени, вплоть до геологических периодов.

Для понимания процесса выветривания было экспериментально проведено изучение некоторых типоморфных минералов в растворах, по составу близких природным. Взаимодействие нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа приводит к образованию опала, соды и криолита. Миграция кремния происходит в форме кремнезоля, который через короткий срок подвергается коагуляции с образованием кремнегеля.

Ломоносовит переходит в раствор в виде сложного кремне-титан-фосфорного комплекса, стабильного за счет вхождения в его состав фтор-иона. Из продуктов разложения ломоносовита, по мере разбавления водой раствора образуются осадки подобно вторичным минералам типа зорита, ильмаюкита, раита. На дневной поверхности ломоносовит под влиянием атмосферных осадков теряет только фосфорную кислоту, которая при "высаливании" на поверхности образца выделяется в форме Na_2HPO_4 .

Эвдиалит в водных растворах фтористого натрия и углекислого газа устойчив, но в поверхностных условиях легко разрушается с образованием рентгеноаморфного алофановоподобного минерала, цирцесита: Zr, Fe и Si концентрируется на месте, а Na выносятся. Точно так же неустойчив в поверхностных условиях лампрофиллит: по нему псевдоморфно образуется анатаз. Если в лампрофиллите находятся включения сульфидов, то барий (изоморфная примесь лампрофиллита) образует в анатазе мельчайшие (микронные) кристаллики барита [23].

Легко гидролизуются на дневной поверхности ультращелочные силикаты: казаковит переходит в гидроказаконит, цирсианит в ловозерит, а последний в свою очередь в землистый цирцит. Так же ведет себя дельхайелит — по нему образуется гидродельхайелит [22] и т.д. Основой таких превращений является неустойчивость структуры минерала в новых для него физико-химических условиях.

Несколько иная картина наблюдается в стенструпине: за 6 месяцев пребывания во фтористых растворах, насыщенных углекислотой, в рентгеноаморфном минерале произошли структурные изменения: на дифрактограмме четко обозначился ряд пиков, имеющих сходство с лапландитом. В природных условиях, в пегматитовой жиле "Юбилейная", по стенструпину или в непосредственной к нему близости, образуются водный щелочной силикофосфат, лапландит и сажинит.

Все эти и другие реакции позволили в значительной мере установить основные физико-химические параметры гипергенеза (рН, время, концентрация, растворимость и др.).

Таким образом, общей чертой современных процессов выветривания можно считать преобразование сложных по составу минералов в обменных реакциях с нефелином и водными растворами фтористого натрия и углекислого газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорфман М.Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитах горы Юкспор Хибинского массива. М.: Л., 1962.
2. Сидоренко А.В. Доледниковая кора выветривания Кольского полуострова. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Дорфман М.Д. О современных процессах выветривания пород Хибинского щелочного массива. — Докл. АН СССР, 1972, т. 205, № 4.
4. Буссен И.В., Смирнова С.И. Натечные образования из штольни горы Карнасурт в Ловозерских тундрах. — Матер. по минералогии Кольского п-ва. М.: Изд-во АН СССР, 1959, вып. 1.
5. Герасимовский В.И. Опал, содержащий щелочи. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, 1946.
6. Дорфман М.Д., Горощенко Я.Г., Сикорская Э.К., Дорфман А.М. О взаимодействии нефелина с водными растворами натрия и углекислого газа. — Геохимия, 1967, вып. 7.
7. Дорфман М.Д., Соклаков А.И., Гусев В.Н. Исследование структуры и характера воды в некоторых опалах. — В кн.: Новые данные о минералах СССР, М.: Наука, 1971, вып. 20.
8. Семенов Е.И. О водных карбонатах кальция и натрия. — Кристаллография, 1964, вып. 1.
9. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л.: Госхимиздат, 1961.
10. Дорфман М.Д., Горощенко Я.Г., Бирюк Л.И. О миграции кремния при гипергенном выветривании нефелина под действием фторсодержащих растворов. — Геохимия, 1970, вып. 9.
11. Семенов П.К. Виллиомит горы Кукисвумчорр в Хибинах. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского п-ова. Кировск: Изд. Кольского филиала АН СССР, 1959, вып. 1.
12. Дорфман М.Д., Пилоян Г.О., Онохин Ф.М. О десятиводном карбонате натрия — соде в Хибинском щелочном массиве. — В кн.: Новые

- данные о минералах СССР. М.: Наука, 1969, вып. 19.
13. Цветков А.И., Вальяшихина Е.П., Пилюян Г.О. Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов. М.: Наука, 1964.
 14. Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Гойко Е.А. и др. Ильмайокиит — новый минерал из Ловозерских тундр. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1972, сеп. П, ч. 101, вып. 1.
 15. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А. и др. Раит и зорит — новые минералы из Ловозерских тундр. — Зап. Всесоюз. минералог. об-ва, 1973, сеп. П, ч. 102, вып. 1.
 16. Еськова Е.М., Семенов Е.И., Хомяков А.П. и др. Лапландит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1974, ч. 103, вып. 5.
 17. Еськова Е.М., Семенов Е.И., Хомяков А.П. и др. Сажинит — новый силикат натрия и редких земель. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1974, ч. 103, вып. 3.
 18. Хомяков А.П., Купцов В.В., Щепочкина Н.И. и др. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов. Экспериментальная проверка. — ДАН СССР, 1978, т. 243, № 4.
 19. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.П., Быкова А.В. Цирсиналит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1974, ч. 103, вып. 5.
 20. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978, т. 2.
 21. Дорфман М.Д., Абрашев К.К. О гипергенном фосфате натрия в Хибинском массиве нефелиновых сиенитов. — В кн.: Минералы СССР. Изд-во АН СССР, 1963, вып. 14.
 22. Дорфман М.Д., Бурова Т.А. Гипергенный барит в Хибинском щелочном массиве. — В кн.: Минералы СССР, 1963, вып. 14.
 23. Борнеман-Старынкевич И.Д. О химической природе мурманита. — В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. — В кн.: Сб. посвящен акад. А.Е. Ферсману. М.: Изд-во АН СССР, 1946.

УДК 549.091.5 (549.221)

Е. М. ЕСЬКОВА, С. И. ЛЕБЕДЕВА, Л. С. ДУБАКИНА

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УРАЛЬСКОМ БАОТИТЕ

Баотит — очень редкий титано-ниобосиликат бария, содержащий хлор и имеющий оригинальную структуру из четырех колец кремнекислородных тетраэдров [1], известен в настоящее время в трех месторождениях мира (Байюнь-Обо, КНР; Равали Каунти, США; Урал, СССР). В Советском Союзе баотит был впервые обнаружен А.Ф. Ефимовым и Е.М. Еськовой в щелочно-базальтоидных метасоматитах западного склона Урала, но из-за ограниченных количеств материала диагностирован лишь рентгеноструктурно и оптически [2].

Проведенные авторами настоящей статьи дополнительные исследования уральского баотита показали, что он по физическим и оптическим свойствам занимает промежуточное положение между китайским [3] и монтанским [4] баотитом (табл. 1, 2). Зерна минерала размером 0,2–0,5 мм, запрессованные и отполированные в брикете, изучались в отраженном свете с темнопольным приспособлением при увеличениях до $500\times$. Было установлено, что большинство зерен имеет микронеоднородное строение: наблюдается повсеместное замещение по спайности прозрачных бесцветных зерен первичного баотита мутной полупрозрачной разновидностью бурого цвета; обе разновидности различаются и по микротвердости. Микротвердость неизмененного прозрачного баотита, измеренная на приборе ПМТ-3, находится в пределах 681–797 кгс/мм², средние значения $H_{ср1} = 682$ и $H_{ср2} = 761$; вычисленный по формуле [5] коэффициент анизотропии твердости 2-го рода $K_{H_2} = \frac{H_{max}}{H_{min}} = 1,12$, нагрузки $P = 50, 70, 100$ гс. В бурых разновидностях баотита установлена более низкая микротвердость: 644–712 кгс/мм², $H_{ср1} = 650$ и $H_{ср2} = 711$ кгс/мм².

Первичный баотит, образующий отдельные бесцветные кристаллики, а чаще — участки и зоны, сохранившиеся во вторичном баотите, имеет подчиненное распространение; вторичный бурый баотит метасоматически развивается по первичному и преобладает.

Химический состав обеих разновидностей уральского баотита, а также характер распределения в них главных элементов (Si, Ti, Nb, Ba и Cl) исследовались с помощью электронно-рентгеновского микроанализатора УХА-3А фирмы "YEOU" при напряжении 20 кВ и силе тока 20 (табл. 3). Эталонами для количественного микроанализа Si, Nb и Ti служили чистые металлы, а для Ba — химически чистый кристалл барита. Расчет концентраций проводился методом гипотетического состава по Боровскому и Рьднику [6]. Аналитическими линиями являлись: K_{α_1} — при определении Si, L_{α_1} — при определении содержаний Nb, K_{β_1} — при определении содержаний Ti и L_{β_1} — при определении бария. Учитывались поправки только на "атомный номер" и "поглощение".