

М. Д. Дорфман, Г. М. Варшал

К ВОПРОСУ О ВЫВЕТРИВАНИИ РИНКОЛИТА

Среди лейстовых хибинитов горы Тахтарвумчорр было обнаружено скопление светло-серого землистого минерала на площади около 0,5 м². Минерал приурочен к интерстициям неизмененных зерен полевого шпата и образует серию сближенных, часто связанных друг с другом гнезд неправильной формы в поперечнике до 3—5 см. В непосредственном соседстве с минералом или в самом минерале наблюдаются отдельные зерна или тонкие прожилки эгирина до 1 мм мощности, которые, как и полевой шпат, не затронуты выветриванием. Нефелин несколько растворен и имеет слегка изъеденную тусклую поверхность. Образование землистого минерала связано с выветриванием ринколита, от которого сохраняется только реликтовая игольчатая или лучистая структура, характерная для ринколита этих пород. В результате образуется псевдоморфоза, сохраняющая все внешние контуры первичного минерала.

Наблюдениями установлено, что ринколит, как и ловчоррит, в поверхностных условиях легко подвергается выветриванию и переходит в вудъяврит, рентгеноаморфный, образующий плотные или рыхлые корочки, химический состав которых отличается непостоянством.

Исследование обнаруженного нами минерала поставило под сомнение существование вудъяврита как самостоятельного минерала и привело нас к выводу, что при химическом выветривании ринколита горы Тахтарвумчорр образуется сложный агрегат минералов.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННОГО ОБРАЗЦА

Как было отмечено выше, образованная по ринкоlitу псевдоморфоза имеет землистое однородное сложение, а по физическим свойствам и химическому составу соответствует тому, что в литературе принято называть вудъявритом. В направлении реликтовой спайности излом иногда занозистый, а во всех других землистый. Твердость около 1,5; легко крошится и рассыпается в порошок. Удельный вес 3,228 (средний из двух определений $\pm 0,001$) определен методом гидростатического взвешивания. Перед паяльной трубкой минерал легко сплавляется в темное непрозрачное стекло. В закрытой трубке выделяет много воды.

На холоду в HCl образец разлагается с выделением CO₂. Полностью разлагается при нагревании в соляной кислоте (1 : 1) с выделением аморфного осадка кремнекислоты и гидролизированных форм Ti и Nb.

Показатель преломления $1,760 \pm 0,004$ определен иммерсионным методом. Под микроскопом обнаруживает слабое двупреломление и даже при больших увеличениях кажется однородным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования была тщательно отобрана проба из фракции меньше 0,25 мм. Чистота пробы проверялась под бинокулярной лупой при больших увеличениях, а отдельные порции в иммерсионных препаратах под микроскопом. Это было важно, так как, по утверждению В. Ф. Барабанова (1960), при изменении ринколита образуется не самостоятельный минерал вудьяврит, а механическая смесь флюорита, кальцита, опала, гидроокислов железа, «лопаритового» минерала и двух ближе неопределенных минералов.

В изучаемой нами пробе ни один из перечисленных выше минералов, за исключением опала, не наблюдался. Не отмечались они и Ю. С. Слепневым (1957), специально изучавшим вудьявриты, и Е. И. Семеновым (1963).

Химический анализ (табл. 1) и расшифровка редкоземельных элементов (TR) (табл. 2) землистого минерала с горы Тахтарвумчорр выполнены Г. М. Варшал.

Выделение TR производилось весовым методом после предварительного хлорирования суммы гидроокисей Ti, TR, Al, Fe, Nb, Ta, что обеспечивало полноту их выделения. Расшифровка TR производилась методом распределительной хроматографии на бумаге с последующим комплексонометрическим определением индивидуальных TR в зонах. Этим же методом исследован состав TR в неизменном ринколите. При сопоставлении данных свежего ринколита и исследуемой пробы было установлено некоторое увеличение содержания Ce и уменьшение содержания Y-подгруппы в изучаемом образце (табл. 2).

При попытке рассчитать полученный анализ на формулу минерала было установлено, что в анализе отсутствуют простые стехиометрические отношения и что, вероятно, внешне однородный «минерал» на самом деле является тончайшей смесью ряда соединений. О том, что в составе смеси принимают участие по крайней мере две фазы — аморфная и кристаллическая, доказывает серия порошкограмм (пять образцов) из различных участков псевдоморфозы по ринколиту: все они дают слабую, но всегда четкую дифракционную картину анкилита (табл. 3).

Если рассчитать количество анкилита в пробе по сумме $Sr + Ca$, взяв за основу формулу $Sr_3(Ce, La, Dy)_4(CO_3)_7(OH)_4 \cdot 3H_2O$ (Штрунц, 1962), то последнего оказывается всего 13%. При расчете мы исходили из того, что стронций изоморфно замещается кальцием. Остаток CO_2 — 1%, не вошедший в анкилит, видимо, связан с редкими землями.

Неясным остается состав аморфной преобладающей части «минерала». Возникло предположение, что при гидролитическом разложении ринколита образуется ряд гидроокислов типа $Ti(OH)_4 \cdot nH_2O$, $Ce(OH)_4 \cdot H_2O$, $Ce(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Nb(OH)_5$, вероятно, опал и др. Косвенным доказательством того, что преобладающей формой является именно такая форма соединений, служит поведение «минерала» после его высушивания до 100° : по остыванию он вновь легко поглощает воду. Более достоверной информацией, указывающей на присутствие в составе псевдоморфозы гидроокислов редкоземельных элементов, являются результаты термического анализа.

На термограмме, полученной в лаборатории экспериментальной петрографии ИГЕМ АН СССР, установлено четыре эффекта: эндотермический в интервале $20-180^\circ$; слабые двугорбый экзотермический в интервале $200-300^\circ$ и 340° , четкий экзотермический при $750-760^\circ$ (рис. 1, 1).

М. Н. Амброжий (Саратовский университет), исследуя термическое разложение гидроокислов редкоземельных элементов, любезно прислал нам образцы рентгенограмм чистых солей $Ce(OH)_4 \cdot H_2O$, $Nd(OH)_3 \cdot H_2O$

Т а б л и ц а 1

Химический состав ринколита и продуктов его изменения (в %)

Окислы	Ринколит	Светло-серая зем-листого сложения псевдоморфоза по ринколиту	Белый мелкоподобный вудьяврит	Распычатая корка	Глазировавшая корка*	Вишнево-красная корка	Светло-желтая прозрачная корка	Атомные кол-ва (к анализу 2)
SiO ₂	27,88	7,97	13,54	18,97	23,43	23,89	22,25	1321
TiO ₂	8,49	20,19	17,10	15,36	16,51**	18,50**	19,95**	2527
ZrO ₂	Нет	0,14	0,35	0,15	0,05	0,05	0,27	11
ThO ₂	0,63	1,28	4,13	1,14	0,90	1,17	2,06	48
ΣTR ₂ O ₃	16,87	35,65	30,86	26,06	23,74	23,06	20,59	2147
Nb ₂ O ₅	} 1,56	7,33	} 4,64	—	—	—	—	276
Ta ₂ O ₅		Следы		—	—	—	—	
Al ₂ O ₃	0,76	2,37	2,37	0,23	0,41	0,39	3,24	464
Fe ₂ O ₃	0,30	0,40	0,43	0,14	0,14	1,88	0,77	50
FeO	0,17	Нет	—	—	—	—	—	—
MnO	Нет	Следы	—	0,23	0,16	0,61	—	—
CaO	27,30	1,53	2,23	4,88	5,12	2,68	2,73	273
SrO	2,36	0,80	1,67	0,95	1,22	0,10	—	77
MgO	0,34	0,05	0,08	0,19	0,19	0,12	0,26	12
K ₂ O	Следы	0,23	0,12	0,12	0,24	0,09	0,14	48
Na ₂ O	6,31	0,17	0,65	0,86	1,35	0,78	0,18	54
F	4,87	Нет	Нет	0,17	0,19	Нет	0,24	—
CO ₂	Нет	4,77	5,47	3,36	Нет	»	Нет	1084
H ₂ O ⁺	4,49	7,41	5,40	14,83	—	8,35	8,78	5072
H ₂ O ⁻	0,42	9,13	11,34	12,09	26,10	18,05	17,64	4416
Сумма	102,72	99,42	100,38	99,73	99,75	99,72	99,10	—
—O=F ₂	2,04	—	—	0,07	0,08	—	0,10	—
Сумма	100,68	—	—	99,66	99,67	—	99,00	—
Уд. вес	— Е. А. Кульчицкая, 1961	3,18 Г. М. Варшпал, 1962	2,45 И. В. Степанов, 1934	2,50 Ю. Княпович, 1932	2,43 Т. А. Бурова, 1933	Не опр. И. В. Степанов, 1933	Не опр. И. В. Степанов, 1933	—

* по литературным данным.

** Сумма TiO₂ + (Nb, Ta)₂O₅.

и Pr(OH)₃·nH₂O. Хотя по составу они и отличаются от нашей пробы, тем не менее гидроокислы Ce, Nd, Pr имеют много общего с термограммой нашего образца. Особенно заметна эта аналогия для термограммы гидроокиси четырехвалентного церия (рис. 2), которая почти идентична термограмме землистой псевдоморфозы по ринколиту.

Неясной представляется форма нахождения Ti и Nb в псевдоморфозе. Для решения этого вопроса нами были синтезированы в чистом виде Ti(OH)₄·nH₂O и Nb(OH)₅·nH₂O. На термограмме гидроокиси титана (рис. 1, 2) был установлен эндотермический эффект в интервале 20—270°, отвечающий выделению воды, небольшой эндотермический эффект при 340° и очень резкий и характерный экзотермический эффект при 430°.

Относительное содержание TR в первичном ринколите и продуктах его выветривания (в %)

Окислы	Первичный ринколит	Землистые продукты выветривания ринколита	Окислы	Первичный ринколит	Землистые продукты выветривания ринколита
La ₂ O ₃	19,4	19,2	Tb ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	5,1	3,6
CeO ₂	46,0	56,6	Dy ₂ O ₃	1,5	0,4
Pr ₆ O ₁₁	6,7	3,0	Ho ₂ O ₃	Следы	Следы
Nd ₂ O ₃	17,0	16,0	Er ₂ O ₃	»	»
Sm ₂ O ₃	2,0	0,3	Yb ₂ O ₃	»	»
Gd ₂ O ₃	2,1	0,3	С у м м а	99,8	99,4

На термограмме исследуемого нами образца этот эффект совсем не проявился, хотя количество TiO₂ в псевдоморфозе 20%. Следовательно, Ti в гидроксидной форме в продуктах изменения ринколита не образуется. Видимо, не образуется Ti и в виде анатаза (TiO₂), который в Хибинах,

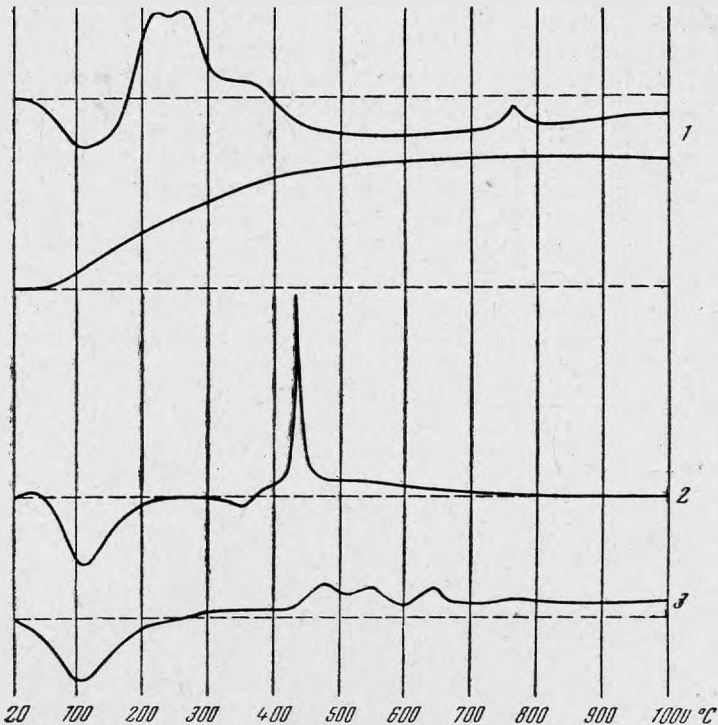


Рис. 1. Термограммы землистой псевдоморфозы по ринколиту (1), Ti(OH)₄·nH₂O (2) и Nb(OH)₅·nH₂O (3)

как правило, всегда возникает при выветривании ряда титансодержащих минералов — сфена, ильменита, лампрофиллита и других и хорошо диагностируется с помощью порошкограммы.

На термограмме Nb(OH)₅·nH₂O (рис. 1, 3), кроме эндотермического эффекта в интервале 20—300°, отмечаются три очень небольшие и нечеткие экзотермических остановки при 480, 560 и 650°, которые на термо-

Порошкограммы земистой псевдоморфозы по ринколиту
(FeK_α, β -излучение, камера РКД, D = 92,0 мм, d = 0,5 мм)

Не прокаленная		Прокаленная при 800°		Не прокаленная		Прокаленная при 800°	
I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
5	9,250	2	3,470	2	1,934	—	—
3	5,514	6	3,160	3	1,830	—	—
1	4,650	10	2,940	1	1,725	—	—
3	4,266	5	2,750	2	1,671	—	—
10	3,690	5	2,560	1	1,520	—	—
2	3,290	7	1,940	1	1,486	—	—
10	2,940	8	1,805	2	1,305	—	—
2	2,630	8	1,540	1	1,250	—	—
1	2,485	—	—	1	1,203	—	—
10	2,336	—	—	2	1,128	—	—
1	2,130	—	—	2	1,085	—	—
5	2,060	—	—	3	1,036	—	—
4	1,988	—	—				

грамме исследуемого образца не проявляются. Не исключена возможность образования в аморфной форме ниоботитаната, который установить доступными нам средствами пока не представляется возможным.

Это предположение было в значительной мере подтверждено результатами исследования «земистого» минерала, прокаленного при 500 и 800°.

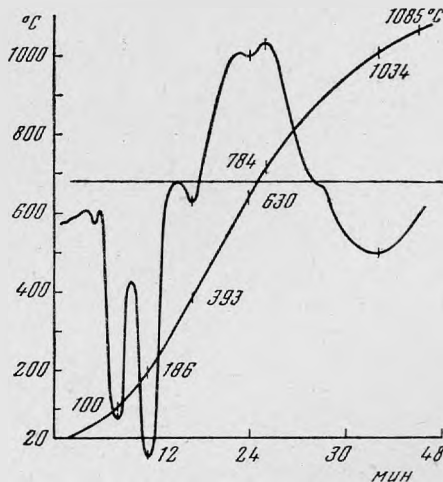


Рис. 2. Термограмма $Ce(OH)_4 \cdot H_2O$
(по М. Н. Амброжю)

На порошкограмме, любезно снятой в ВИМС Г. А. Сидоренко (табл. 3), было установлено, что при 500° в результате диссоциации анкилита произошла полная аморфизация вещества, а при 800° образовалась кристаллическая фаза. По мнению Г. А. Сидоренко, она не идентифицируется с известными соединениями, но по характеру дифракционной картины в целом можно предположить структуру типа ильменита. Фаз перовскита нет.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тщательное исследование землистой псевдоморфозы по ринколиту привело нас к выводу, что в итоге выветривания ринколита образуется не вудъяврит, ранее описываемый как однородный хорошо индивидуализированный минерал, а смесь сложных и возможно метастабильных соединений. Образуется ли вудъяврит как самостоятельный минерал в других условиях, без специального изучения сказать сейчас трудно. Но по характеру процесса выветривания, его химизму возможность возникновения вудъяврита представляется мало вероятной.

Выветривание ринколита (и ловчоррита) наблюдается только в поверхностных условиях (до глубины 1—2 см). Поэтому даже в мелких канавах, закопушках, или в отдельных небольших обломках из осыпей всегда вслед за коркой измененного ринколита следуют свежие участки минерала. Лишь при благоприятных условиях, т. е. при постоянном соприкосновении с атмосферными осадками, ориентировке кристаллов ринколита более или менее нормально к поверхности обнажения, или наличия повышенной трещиноватости, замещение проникает более глубоко и образуются полные псевдоморфозы, как это наблюдалось в нашем случае. Процесс этот в Хибинах прослеживается повсеместно, где наблюдаются обнажения с ринколитом.

К выводу, что вудъяврит образуется в поверхностных условиях, пришли еще в 1937 г. П. Н. Чирвинский и И. Д. Борнеман-Старынкевич, Ю. С. Слепнев (1957) и Е. И. Семенов (1963). В то же время генезис белого вудъяврита, связанного с натролитом, трактуется как гидротермальный (Чирвинский и Борнеман-Старынкевич, 1937). В. Ф. Барабанов (1960) считает, что образование вудъяврита связано с химическим изменением ринколит-ловчоррита под действием углекислых гидротермальных растворов.

Особенности поведения ринколита при его выветривании были отмечены еще в 1935 г. И. Д. Борнеман-Старынкевич при изучении корочек ловчоррита, названных ею вудъявритом. Она писала, что изменение идет, с одной стороны, в направлении увеличения содержания TiO_2 , редкоземельных элементов и воды, с другой, — в направлении уменьшения содержания CaO , K_2O , Na_2O и фтора. Эта установленная закономерность подтверждается повсеместно при сравнении анализов свежего ринколита с продуктами его изменения (см. табл. 1).

Химический состав изучаемого образца (табл. 1, анализ 2) обращает на себя внимание самым низким содержанием SiO_2 среди всех известных в литературе вудъявритов и самым высоким содержанием суммы TR_2O_3 (35,65 вместо 22—30%), TiO_2 (20,19 вместо 18%), Nb_2O_5 (7,33 вместо 4,64%). Кроме того, в пробе обнаруживается около 5% CO_2 и много легко удаляемой воды.

Химический процесс выветривания ринколита представляется в следующем виде.

Ринколит $\{Na(Ca, Ce)_2(Ti, Ce)O[Si_2O_7]F\}$, в котором присутствуют Nb, Sr и ряд других второстепенных элементов, подвергается гидролитическому разложению. Среда, в которой происходит разложение, — щелочная, так как pH поверхностных вод (6—6,5) при взаимодействии с нефелином породы быстро повышаются до $pH = 8—9$ (Дорфман, 1962).

Под воздействием щелочных вод на ринколит раньше всего начинает выноситься самый крупный катион Na, в свою очередь несколько повышающий pH растворов, непосредственно пропитывающих минерал¹, затем кальций и фтор. При pH среды 8—9 Si обычно переходит в раствор (по-видимому, в виде Na_2SiO_3 (Ray a. Ganguli, 1930) и в значительной мере уносится, а TR, Ti, Nb, Fe выпадают в виде гидратированных форм соответствующих элементов.

¹ pH суспензии ринколита через 5 м равен 7,2, а через 40 м увеличивается до 7,8.

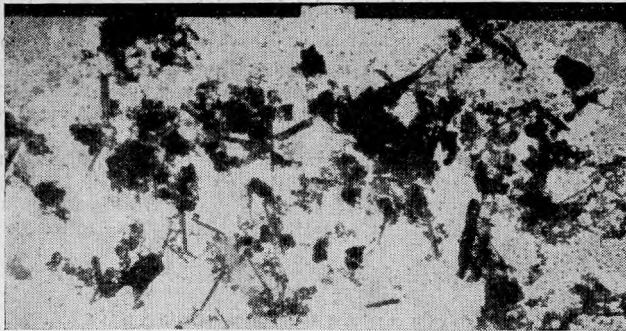


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок землистой псевдоморфозы по ринколиту. Брусочки — анкилит, бесформенные (черные) скопления — аморфная фаза. Увел. 4000

Известно, что гидратные формы TR легко поглощают углекислоту из воздуха. Это и привело к тому, что часть TR, Sr и Ca, взаимодействуя с водой и углекислотой воздуха, образовали кристаллическую фазу анкилита, все же остальные продукты разложения ринколита остались в аморфном состоянии. Привлекать углекислые растворы для объяснения причин выветривания ринколита, как предлагают В. Ф. Барабанов (1960) и Ю. С. Слепнев (1957), нет, таким образом, никакой необходимости. Часть кремневой кислоты, оставшаяся в пробе, выпадает в форме опала и пропитывает весь сложный комплекс продуктов выветривания ринколита. Выпадение опала, видимо, происходило тогда, когда значение рН циркулирующих вод уменьшалось до значения рН атмосферной воды (Дорфман, 1959).

Доказательством того, что TR действительно находятся в гидратной и частично в карбонатной форме, служат результаты термического анализа (см. рис. 1), а также рентгеновского анализа пробы, прокаленной при 500° . В последней фаза анкилита уже не фиксируется, так как карбонаты редких земель при $500-600^{\circ}$ диссоциируют.

Образование кристаллической фазы типа ильменита в пробе, прокаленной при 800° , может служить указанием на отсутствие химической связи TR с Ti в исходном веществе; если бы это было соединением типа титанониобата, то при таком термическом воздействии он бы никогда не разложился. В то же время образование соединения типа ильменита объясняет поведение Nb, видимо, изоморфно замещающего Ti в ильмените.

Таким образом, землистая псевдоморфоза по ринколиту является сложной многофазной системой, в которой наряду с аморфным состоянием составляющих эту систему фаз присутствует и кристаллическая. Доказательством этому является электронный снимок образца, любезно снятый в лаборатории Г. С. Грицаенко (ИГЕМ АН СССР), на котором четко выделяется аморфная фаза и кристаллическая (анкилит) в виде брусочков (рис. 3). Случай такого образования не единичный. На это указывает присутствие CO_2 в «белом» землистом вудьяврите (табл. 1, анализы 3—4) и в целом ряде землистых пленок на измененных ринколитах эвдиалитовой перемычки, а также данные Е. И. Семенова (1963), установившего в вудьяврите рентгеновским путем присутствие анкилита.

В заключение выражаем благодарность за помощь в работе и советы Г. С. Грицаенко, А. И. Цветкову, Г. А. Сидоренко, М. Н. Амброжии и Ю. А. Петенко.

ЛИТЕРАТУРА

- Б а р а б а н о в В. Ф. Минералогия апофиллитовых жил горы Юкспор (Хибинские Тундры).— Вопросы геол. и минерал. Кольского п-ова, 1960, вып. 3.
- Д о р ф м а н М. Д. Выпадение опала из водных растворов в одной из горных выработок Кукисвумчорского апатитового месторождения в Хибинах.— Труды Мин. музея АН СССР, 1959, вып. 10.
- Д о р ф м а н М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртигах горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- С е м е н о в Е. И. Минералогия, генетические типы минерализации и основные черты геохимии редкоземельных элементов. Автореф. докт. дисс. ИГЕМ АН СССР, М., 1963.
- С л е п н е в Ю. С. О минералах группы ринколита.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1957, № 3.
- Ч и р в и н с к и й П. Н., Б о р н е м а н - С т а р ы н к е в и ч М. Д. Вудъяврит.— В сб. «Минералы Хибинских и Ловозерских Тундр». Изд-во АН СССР, 1937.
- Ш т р у н ц Г. Таблицы минералов. М., Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
- R a u R. C. a. G a n g u l i P. B. The optimum conditions for the formation of silicagel from alkali silicate solutions.— J. Phys. Chem., 1930, 34, № 2.