

М. Д. Дорфман, К. К. Абрашев

О ГИПЕРГЕННОМ ФОСФАТЕ НАТРИЯ В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

При просмотре керна скв. 45, пройденной на Расвумчорре в рисчорритах, было замечено, что один из участков породы (в интервале 80—90 м глубины) распался на мелкие обломки и на поверхности обломков и по трещинкам выступил белый порошковатый минерал. По сведениям Т. И. Столяровой, документировавшей скважину, породы этого отрезка были очень прочными и керн извлекался на поверхность большими кусками до 3—5 м длины, без нарушения целостности. Процесс дезинтеграции рисчоррита проходил в кернохранилище постепенно в течение одного-полутора лет.

Предварительное исследование порошковатого минерала позволила установить, что он легко растворяется в воде; в нем много Na и P, но не содержится CO_2 . Это последнее обстоятельство вызвало особый интерес, так как землистые образования подобного вида, обнаруженные нами ранее на отдельных участках пегматита штольни «Материальная», оказались содой (Дорфман, 1961). Трудности получения значительных количеств чистого вещества (в дальнейшем минерал для удобства описания будем называть фосфатом натрия) не позволили повторить химический анализ, получить термическую кривую нагревания, провести прямое определение воды.

Для получения более полной характеристики минерала требовались зерна более крупного размера. Для этого землистая масса фосфата натрия растворялась в воде и из нее выращивались кристаллы, подходящие для изучения. Идентичность полученных порошкограмм минерала в естественном состоянии и раскристаллизованного из раствора позволила уточнить показатели преломления, подтвердить сингонию минерала, установленную оптическим путем, определить формы кристаллов и параметры элементарной ячейки.

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Порошок фосфата натрия после растворения в холодной дистиллированной воде отфильтровывался для удаления механической примеси. Далее раствор выпаривался на водяной бане при температуре 40—50° до объема в 5—6 см³ и переносился на часовое стекло. При 16—18° и медленном испарении образовывались кристаллы.

В случае незначительного содержания фосфата натрия в растворе (2—5 мг на 5—6 см³ воды) вслед за пленкой тонкокристаллического осадка выпадали мелкие скелетные и дендритные кристаллы. Вначале выкристаллизовывались единичные плоские кристаллы, имеющие в сечении ром-

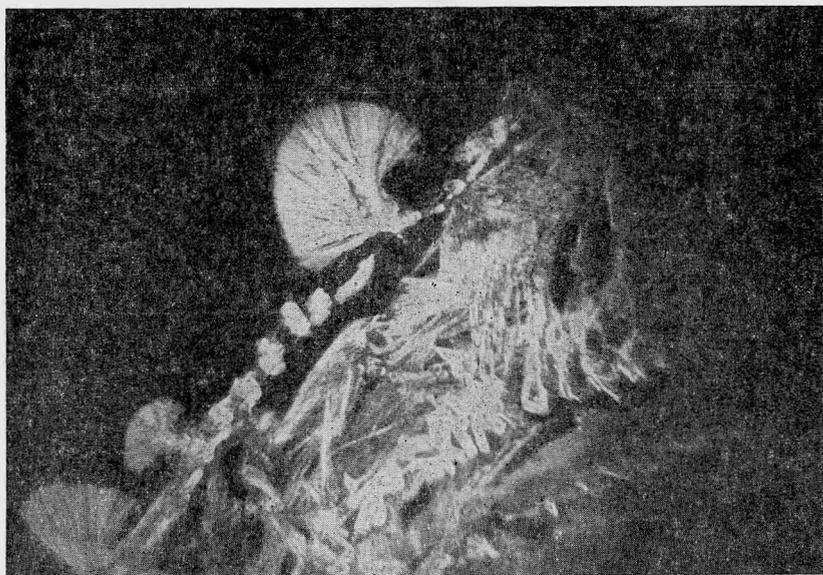


Рис. 1. Дендритные формы роста кристаллов фосфата натрия. Увел. 20

боэдрический облик, а затем вытянутые пустотелые с очень тонкими стенками. При увеличении концентрации раствора (20 мг на 5—6 см³ воды) образовывались кристаллы более крупного размера — до 0,1—2 мм. На первой стадии выпадали одиночные веерообразные скопления кристал-

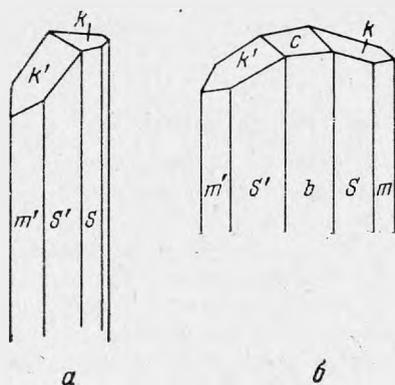


Рис. 2. Кристаллы фосфата натрия удлинено-призматического (а) и коротко-призматического (б) облика

лов и мелкие разрозненные кристаллы изометричных очертаний, а затем — основная масса удлинено-призматических кристаллов, дающих дендритные сростки (рис. 1).

Измерение двух типов призматических кристаллов проведено на гониометре Гольдшмита. В результате установлено, что минерал — ромбической сингонии, ромбопирамидального вида симметрии. Отношение $a : b : c = 0,391 : 1 : 0,453$.

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

Главными формами кристаллов коротко-призматического облика являются грани ромбической призмы *m*, *s*, *k* и грани пинакоидов *b* и *c* (рис. 2). Грани часто развиты неодинаково и поэтому облик кристаллов меняется от изометричного до пластинчатого. Главными формами кристаллов удлинено призматического облика являются сильно развитые грани призмы *m* и *s*, в направлении которых обычны вецинали. При очень сильном развитии одной из граней *k* создается впечатление, что головка кристалла как бы косо срезана. Скелетные формы кристаллов образуются лишь в конечную стадию выпаривания раствора.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Минерал мягкий, очень хрупкий и легко рассыпается в порошок. Излом неровный, землистый, а в плотных комочках полураковистый, Цвет снежно-белый. В выращенных кристаллах — водянисто-прозрачный; через несколько дней белеет.

В иммерсионных препаратах тонкоигольчатый. Погасание прямое, удлинение отрицательное. Показатель преломления в естественных препаратах: $N_g' = 1,462 \pm 0,003$, $N_p' = 1,455 \pm 0,003$; в выкристаллизованных: $N_g = 1,460 \pm 0,003$, $N_p = 1,452 \pm 0,003$; $N_g - N_p = 0,007 - 0,008$. Двусосный, положительный.

Параметры, полученные на выращенных кристаллах методом качания, следующие: $a = 7,15$; $b = 18,25$; $c = 8,31 \pm 0,03$ Å. Отношение $a : b : c = 0,392 : 1 : 0,455$ близко к кристаллографическим. Дифракционный класс $D_{2h} = mmm$.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

На химический анализ выделена проба весом в 100 мг. Для удаления посторонних примесей минерал был растворен в дистиллированной воде, после чего проанализирован. Na и K определялись методом пламенной фотометрии, P отделялся от Ca и R_2O_3 при помощи колонки со смолой КУ-2; Cl определялся объемным микрометодом, а F — колориметрическим с помощью циркон-ализаринового лака. Содержание воды отвечает, по-видимому, потере при прокаливании и является повышенным, так как определение производилось из навески в 20 мг. Спектральным путем, кроме того, установлены очень слабые линии Sn, Mg, Yb, La и следы Be, Ti, Ce.

Расчет химического анализа (табл. 1) показал, что проба неоднородная и является, по-видимому, смесью минералов разного состава. Преобладающей составной частью является фосфат натрия типа $Na_2HPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (98—98,5%); два других — $AlF_3 \cdot H_2O$ и $2CaO \cdot Al_2O_3$ — имеют резко подчиненное значение (1,5—2%). Избыток натрия, оставшийся неучтенным при расчете, является, вероятно, результатом ошибки анализа, что вполне допустимо, если иметь в виду ничтожную навеску в несколько миллиграммов при очень больших содержаниях натрия.

Существование гипергенного фосфата натрия подтверждается не только химическим анализом и оптическими константами, но и сходством

Таблица 1

Химический анализ фосфата натрия

Компоненты	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества
Al ₂ O ₃	5,50	539	1078
CaO	9,50	1694	1694
Na ₂ O	39,86	6429	12858
K ₂ O	0,31	33	66
H ₂ O (П. п. п.)	9,90	5500	11000
F	0,90	474	
Cl	0,26	73	
P ₂ O ₅	35,50	2500	5000
Сумма	101,73		
— O = F ₂	0,38	—	—
— O = Cl ₂	0,05		
Сумма	101,30	—	—

порошкограмм: некоторые из интенсивных линий совпадают с характерными линиями фосфатов, в частности Na₂HPO₄ (3,41; 2,79; 2,64; 2,53; 2,30; 2,10; 1,988), что указывает на их структурное сходство (табл. 2).

Таблица 2

Порошкограмма природного фосфата натрия
(Cu-излучение; D = 57,3 мм; d = 0,3 мм)

I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
8	5,52	2	2,10	1,5	1,423	0,5	1,124
8	4,78	2	1,98	1	1,377	>1	1,096
2	4,06	2	1,93	>0,5	1,358	>1	1,074
1,5	3,74	>1	1,83	>0,5	1,294	>0,5	0,976
10	3,39	>1	1,76	>0,5	1,250	>0,5	0,959
10	2,97	>1	1,66	>0,5	1,234	>0,5	0,936
2,5	2,80	>1	1,61	>0,5	1,215	>1	0,872
2	2,64	0,5	1,56	>0,5	1,192	>0,5	0,798
3	2,51	0,5	1,533	>0,5	1,177	>0,5	0,791
2	2,30	1	1,478	>1	1,153	>0,5	0,779
1,5	2,22			>0,5	1,135		

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ФОСФАТА НАТРИЯ

Образование воднорастворимого фосфата натрия на поверхности обломков зерна могло произойти только за счет первичных фосфорсодержащих минералов, легко выветривающихся на поверхности при слабом, но обязательном увлажнении породы. При визуальном просмотре зерна было установлено, что в рихсчоррите, пойкилитическом полевошпат-нефелиновом сиените, на отдельных участках породы, кроме пироксена, эвдиалита и астрофиллита, наблюдаются в качестве аксессуарных единич-

ные зерна ломоносовита (до 1 см в поперечнике), мелкие (до 0,2—0,4 см) скопления вадеита и чешуйки дельхайелита, известные ранее в Хибинах только как минералы пегматитовых тел (Тихоненков, 1960; Дорфман, 1962). В межзерновых пространствах отмечаются скопления пектолита в поперечнике до 0,2 см. При просмотре шлифов выяснилось, что мелких разрозненных зерен ломоносовита особенно много на участках образования фосфата натрия. Здесь довольно часто встречаются идиоморфные зерна апатита, главным образом в полевоом шпате. С пектолитом всегда ассоциирует изотропный минерал с очень низким показателем преломления [флюорит (?), виллиомит (?); или воднорастворимый фосфат натрия (?); Дорфман, 1962], который из-за очень мелких размеров зерна диагностировать трудно. Этот минерал, выделяясь на границе пектолита и полевого шпата или нефелина, энергично их разъедает. В том случае, когда пектолит контактирует со сфеном, со стороны последнего образуется реакционный волокнистый рамзаит.

Из приведенного списка минералов, входящих в состав породы, только два содержат фосфор — ломоносовит и апатит. Не исключено, что фосфор присутствует также и в отмеченном выше изотропном минерале. Экспериментально установлено, что из ломоносовита водой легко вымывается Na_3PO_4 (Борнеман-Старынкевич, 1946). Апатит растворяется только в кислой среде, но в щелочной устойчив. Нефелин, один из главных породообразующих минералов, легко гидролизуется в воде; при этом в раствор переходят не только Na и K, повышающие pH среды, но и другие его элементы — Ca, Al, Si (Дорфман, 1962).

Таким образом, основным источником фосфора является, по-видимому, ломоносовит. Процесс перехода фосфорной соли в раствор и затем его выпадения был длительным и неоднократно прерываемым. Этому способствовали условия хранения керна и специфические особенности климата Хибин, где обычна смена ливневых дождей, снега, туманов и солнечных дней.

Выпадение природного фосфата натрия из растворов происходило в щелочной среде. «Высаливание» фосфата натрия по микротрещинкам сопровождалось увеличением объема новообразования, что в конечном итоге со временем привело к нарушению целостности породы.

Образование воднорастворимых минералов в условиях гипергенеза имеет, видимо, более широкое развитие, чем представляется это нам сейчас. Изучение такого рода минералов, несомненно, имеет не только минералогическое, но и геохимическое значение, так как о судьбе многих элементов, переходящих в раствор при выветривании первичных минералов, в частности — фосфора, мы имеем в общем довольно слабое представление. Можно полагать, что в условиях Хибин образуются не только фосфат натрия и соды, но и ряд других.

В заключение выражаем благодарность химикам Т. А. Буровой, Н. И. Забавниковой, Р. Л. Тимофеевой, Л. М. Крутецкой и В. В. Данилиной за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

- Борнеман-Старынкевич И. Д. О химической природе мурманита. Сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии», посвященный академику А. Е. Ферману. Изд-во АН СССР, 1946.
- Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. Изд-во АН СССР, 1962.
- Тихоненков И. П., Кухарчик М. В., Петенко Ю. А. О вадеите из Хибинского массива и условия его образования. — Докл. АН СССР, 134, № 4, 1960.