

М.Д. ДОРФМАН, Я.Г. ГОРОЩЕНКО, Л.И. БИРЮК, Д.Н. КНЯЗЕВА

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЛОМОНОСОВИТА С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

В настоящее время современные процессы выветривания агпаитовых нефелиновых сиенитов изучены слабо и почти все минералы, встречаемые в породах, связываются с гидротермальной деятельностью. Специфической особенностью агпаитовых нефелиновых сиенитов являются избыток в них натрия и большое содержание фтора, часто связанного с воднорастворимым минералом, виллиомитом. Для этих пород характерны сложные по составу и неустойчивые в других условиях силикаты титана, циркония, ниобия, которые в гипергенных условиях разлагаются и, как было установлено в Якупиранге в Бразилии, при выветривании эвдиалита образуется даже циркониевая кора выветривания, состоящая из баддалеита и гётита. В Хибинах по эвдиалиту образуется циркониевая – цирфеситовая кора выветривания. Геохимическая особенность подобного рода пород определяет возможность широкого развития в них гипергенных процессов.

Для познания природы современного минералообразования, имеющего место в нефелиновых сиенитах Хибинского и Ловозерского массивов на Кольском полуострове, нами ранее было изучено поведение нефелина в водных углекисло-фтористых растворах, по составу близких к природным, и определен химизм процесса, приводящего к образованию соды, опала и криолита [1].

Сравнительно недавно в Ловозерском массиве нефелиновых сиенитов, в пегматитовой жиле "Юбилейная" обнаружен ряд новых минералов (титаносодержащие – ильмайт, зорит, раит, пенквиллит; бериллосодержащий ловдарит и др.), образование которых исследователями трактуется как гидротермальное (2–5). Наши полевые наблюдения привели к мысли, что далеко не все эти новообразования являются следствием гидротермального процесса, а что возникли они в результате гипергенеза в условиях, близких к современным.

Пегматитовое тело жилы "Юбилейная", ядро которой замещено натролитом, содержит, кроме обычных минералов нефелина, полевого шпата и пироксенов, значительное количество редкометалльных минералов, таких, как крупные выделения ломоносавита (до 20 см в поперечнике), эвдиалита, чкаловита, стенструпина, а также клейофан и др. В кавернах натролита, ставшего ноздреватым, или в пустотах выщелачивания пегматита выделяются многие из вышеупомянутых минералов.

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

В лабораторных условиях было изучено взаимодействие ломоносавита с фтористыми растворами и изменение растворов при разбавлении водой. Навеска ломоносавита 5 г была растерта в агатовой ступке 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 мес. Ежедневно раствор донасыщался газообразной CO_2 и содержимое сосуда периодически перемешивалось.

Под действием фторидного раствора ломоносавит частично растворился. 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. При промывании мелкой фракции остатка водой на фильтре 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. Вто-

Таблица 1
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 } FeO }	1,59	1,42	1,50	3,33	0,30
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
Сумма	100,05	100,72	100,00	101,58	102,50
F ₂ = 0	0,20	0,82	0,21	1,18	2,07
	99,85	99,90	99,79	100,00	100,43

Аналитик Д.Н. Князева

Примечания: 1 — ломоносвит; 2 — остаточная крупная фракция ломоносвит; 3 — остаточная мелкая фракция ломоносвит; 4 — осадок, 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 Na₃PO₄

„ 2 — (Na, K, Ca)_{3,39}Ti_{3,27}Si₄(O, OH, F)₁₈ · 1,28 Na₃PO₄

„ 3 — (Na, K, Ca)_{0,09}Ti_{2,175}Si₄(O, OH, F)₁₈ · 0,88 Na₃PO₄

„ 4 — Na_{0,77}Ti_{2,22}Si₂P_{0,37}O_{9,91}F_{0,69} · 5,25 H₂O

„ 5 — Na_{3,29}Ti_{3,96}Si₂P_{0,94}O_{15,73}F_{1,00} · 3,69 H₂O

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

рая порция его была также отфильтрована, промыта спиртом и высушена (ан. 5). Полученные осадки были рентгеноаморфными. В табл. 1 приведены химические анализы всех исследованных продуктов.

Как видно из результатов химических анализов и их расчетов, крупная фракция ломоносвит, обработанная фторидными растворами, мало отличается от состава первичного минерала. Мелкая фракция оказалась существенно обедненной по содержанию натрия и пятиокси фосфора, но остаточная концентрация в частицах минерала мелкой фракции еще значительна. Ломоносвит, как было установлено рентгеноструктурным анализом, при этом существенных изменений не претерпел: изменилась лишь интенсивность 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 SiO₂, TiO₂ и P₂O₅. 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 гидроокисям 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 концентрации в растворе фтор-иона, весьма примечательна. В виде таких комплексов ломоносовит, как показали наши опыты, может переноситься растворами в гипергенных условиях, из которых по мере разбавления водой образуются вторичные минералы, содержащие кремний, титан и фосфор.

В природных условиях процесс несомненно осложняется тем, что в нем принимают участие не только ломоносовит, 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 молодом образовании.

Настоящая работа является лишь одной из серии проводимых исследований. Ее результаты достаточно убедительны и объективны, чтобы утверждать, что в природных условиях такой процесс имеет широкое развитие. Два различных по составу осадка, полученные по ломоносовиту, являются убедительным тому доказательством.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Д. Дорфман, Я.Г. Горощенко, Э.К. Сикорская, М.Д. Дорфман. — О взаимодействии нефелина с водными растворами фтористого натрия и углекислого газа. — Геохимия, 1967, № 7.
2. И.В. Буссен, Л.Ф. Ганнибал, Е.А. Гойко, А.Н. Мерьков, А.П. Недорезова. Ильмайоки — новый минерал из Ловозерских тундр. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 101, вып. 1.
3. А.Н. Мерьков, И.В. Буссен, Е.А. Гойко, Е.А. Кульчицкая, Ю.П. Меньшиков, А.П. Недорезова. — Раит и зорит — новые минералы из Ловозерских тундр. Зап. Всесоюз. Минерал. общ., 1973, ч. 102, вып. 1.
4. Ю.П. Меньшиков, А.П. Денисов, Е.И. Успенская, Э.А. Липатов. Повдарит — новый водный берилло-силикат щелочей. — ДАН СССР, 1973, т. 213, № 2.
5. И.В. Буссен, Ю.П. Меньшиков, А.Н. Мерьков, А.П. Недорезова, Е.И. Успенская, А.П. Хомяков. Пенквилстит — новый гидросиликат титана и натрия. — ДАН СССР, 1974, т. 217, № 5.