

Ю. Л. КАПУСТИН

О СОДЕРЖАНИИ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ ЛЕГКОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 22 III 1974)

Щелочные породы довольно легко разрушаются в гипергенных условиях, причем первыми выносятся из них щелочи. Высокие содержания щелочей (преимущественно Na) характерно для грунтовых, трещинных и артезианских вод, циркулирующих в массивах щелочных пород. В воде фонтанирующих источников Хибинского массива содержание Na достигает 1,08% (Кукисвумчорр, штольня) — 0,90% (Юкспор, штольня); в поверхностных водах этого же массива 0,5%; в водах из подземных выработок Ловозерского массива — до 2,81%.

Поверхность выходов щелочных пород обычно выветрелая, трещиноватая, кавернозная. Свежие образцы пород из керна буровых скважин или из подземных горных выработок при хранении на поверхности в течение нескольких недель покрываются порошковатым налетом соды, который легко смывается, но при дальнейшем хранении появляется вновь, хотя и в меньшем количестве. Образование его на поверхности образцов обычно объяснялось выносом Na из разрушающихся щелочных силикатов: нефелина, эвдиалита, содалита, цеолитов, ломоносовита. Сода покрывает поверхность образцов неравномерно и наблюдается не только на минералах Na, но и на бесщелочных минералах. Такие налеты обнаружены нами на образцах массивной мономинеральной апатитовой руды, на сфене, лепидомелане, флюорите из пород Хибинского и Ловозерского массивов. Особенно обильный налет соды на кернах пегматитов из скважин Хибинского массива, с гор Коашвы, Юкспор и ущелья Гакмана, с глубины 150—270 м. Наиболее обильным содовым налетом покрыты сильно трещиноватые участки породы или кристаллы микроклина, эгирина, эвдиалита, лампрофиллита, сфена. Сеть тончайших прожилков соды развилась в трещиноватых участках породы, отдельных кристаллах или зернистых скоплениях этих минералов. В результате, после хранения в течение года, ровная поверхность образцов, кернов и отдельных кристаллов вспучилась, некоторые из них деформировались или распались, а образовавшиеся трещины заполнились содой.

Свойства минералов из разрушенной породы, покрытой обильным содовым налетом (после хранения в течение 1—2 лет) идентичны первоначальным свойствам их в неизмененных свежих образцах. Не заметно и существенного выноса Na из минералов. Однако это относится лишь к тщательно отобраным мелким (0,1—0,5 мм) обломкам монокристаллов или зерен минералов, лишенных заметной трещиноватости. Анализ свежих, более крупных и трещиноватых зерен постоянно показывает повышенные содержания Na. Даже различные участки одного и того же кристалла минерала различаются по содержанию Na. В монолитных обломках его содержание ниже, чем в трещиноватых (табл. 1). Это явление отмечено только для свежих образцов, взятых с большой глубины и не затронутых выветриванием. Совершенно аналогичные трещиноватые и монолитные кристаллы минералов из отвалов рудников Кукисвумчорр и Юкспор, пролежавшие на поверхности около 2 недель, содержат одина-

Характеристика выщелачиваемости щелочных металлов из минералов дистиллированной водой

Минералы	Содержания в образцах, вес. %					Содержание в воде после промывки, вес. %				Показатели преломления			
	до промывки		после промывки							до промывки		после промывки	
	Na	K	Na	K	Li	Na	K	Li	Rb	N_g	N_p	N_g	N_p

Из зерна бур свых скважин (глубина свыше 150 м)

Хибинский массив

Микроклин (м)	0,81	5,07	0,80	5,08	—	0,04	0,01	0,02	Нет	1,530	1,522	1,530	1,521
(т)	0,92	4,97	0,75	4,94	0,004	0,16	0,02	0,002	0,004	1,527	1,519	1,528	1,519
Эгирин (т)	4,58	0,28	4,33	—	0,006	0,26	0,07	0,001	—	>1,8	1,770	>1,8	1,770
» (т)	4,98	0,42	4,70	—	—	0,22	0,04	—	—	>1,8	1,771	>1,8	1,772
» (м)	4,51	0,40	4,52	—	—	0,01	0,001	—	—	>1,8	1,765	>1,8	1,766
Энигматит (м)	2,81	0,24	2,79	0,24	0,011	0,01	—	—	—	>1,8	>1,8	>1,8	>1,8
Арфведсонит (т)	3,31	—	3,26	—	—	0,04	—	—	—	1,684	1,666	1,683	1,667
Лампрофиллит (т)	4,81	0,27	4,75	0,27	—	0,10	—	—	—	1,778	1,744	1,776	1,745
» (т)	3,75	—	3,62	—	—	0,14	—	—	—	1,780	1,745	1,780	1,744
» (т)	4,24	0,45	4,02	0,44	0,005	0,23	0,005	Нет	—	1,785	1,749	1,784	1,749
Эвдиалит (т)	5,61	—	5,40	—	—	0,22	—	»	—	1,621	1,616	1,621	1,616
» (т)	5,80	—	5,64	—	—	0,22	Нет	—	—	1,611	1,604	1,611	1,605
Сфен (т)	0,16	—	0,11	—	—	0,05	—	—	—	>1,8	>1,8	>1,8	1,8
Дельхайелит (т)	8,15	1,22	8,01	1,19	0,008	0,09	0,01	0,001	0,002	1,530	1,527	1,530	1,527
Нагролит (т)	4,77	0,42	4,58	0,42	—	0,20	Нет	—	—	1,501	1,497	1,502	1,498

Ловозерский массив

Эгирин (т)	4,73	—	4,64	—	—	0,10	0,001	0,001	—	>1,8	1,771	>1,8	1,770
Усингит (м)	6,25	0,97	5,30	0,96	—	0,95	0,02	—	—	1,547	1,507	1,547	1,506
Лампрофиллит (т)	5,26	—	5,01	—	—	0,22	—	—	—	1,774	1,738	1,775	1,739
Микроклин (т)	0,99	—	0,46	—	—	0,40	—	—	—	1,531	1,522	1,531	1,522
Эгирин (т)	5,67	—	4,79	—	—	1,00	—	—	—	—	—	—	—
» (м)	4,89	—	4,80	—	—	0,07	—	—	—	>1,8	1,780	>1,8	1,780

Образцы из отвалов, пролежавшие на поверхности свыше 2 недель (Хибинский массив)

Эгирин	4,78	—	4,75	—	—	Нет	—	—	—	—	—	—	—
Эвдиалит	—	—	—	—	—	0,01	Нет	—	—	—	—	—	—
»	5,32	—	—	—	—	Нет	—	—	—	—	—	—	—
Эгирин	—	—	—	—	—	»	—	—	—	—	—	—	—
Лампрофиллит	4,64	0,78	—	—	—	»	Нет	—	—	—	—	—	—
Дельхайелит	—	—	—	—	—	»	—	—	—	—	—	—	—
Лепидомелан	—	—	—	—	—	»	—	—	—	—	—	—	—
Нефелин	—	—	—	—	—	0,02	Нет	—	—	—	—	—	—
»	—	—	—	—	—	0,03	Нет	—	—	—	—	—	—

Примечание. В воде (100 мл) в течение 10 мин. промывались раздробленные фракции (0,25–0,5 мм) минералов весом 10 г. Точность определения (методом фотометрии пламени): Na 0,01%; K 0,001%; Li и Rb 0,001%. Содержания в воде пересчитаны на 10 мл. Аналитик Г. Н. Попова. (м) — монолитные кристаллы, (т) — трещиноватые.

ковое количество Na и при хранении содой не покрываются. Из всех изученных образцов наиболее обилён налет соды на образцах крупнокристаллических и особенно — кавернозных пегматитов. На более мелких и массивных образцах равномернозернистых хибинитов, ийолитов, малиньитов и фойяитов вдоль редких трещин появляются лишь тончайшие содовые пленки.

Трещиноватые зерна и участки кристаллов минералов, наиболее быстро и интенсивно покрывающиеся содовым налетом, постоянно замутнены и пронизаны сетью тончайших неопределимых микропрожилков. Высвобожденные при дроблении свежих образцов отдельные мелкие обломки минералов из трещиноватых участков пород тусклы и покрыты тончайшими налетами. Определить их состав практически невозможно. Они легко удаляются, превращаясь в пыль, при слабом перетирании раздробленного материала пальцами, и мгновенно смываются холодной водой, приобретающей при этом щелочную реакцию. После промывки свойства

минералов не меняются. При опускании в воду более крупных (свыше 5 мм) трещиноватых обломков кристаллов эгирина, микроклина, лампрофиллита и эвдиалита эти обломки распадаются, а первичные пленочные налеты из их трещин исчезают. Содержание Na в трещиноватых кристаллах минералов после первой промывки понижается на 0,2—1%, а после повторных промывок не изменяется (см. табл. 1). Аналогичным образом уменьшается количество Na и после повторного дробления трещиноватых зерен и перетираания их пальцами для удаления налетов.

Легкая экстракция части Na холодной водой свидетельствует о наличии в породах и минералах примеси (налетов) его растворимых соединений. Действительно, в дистиллированной воде, в которой в течение 5 мин. промывались трещиноватые обломки эгирина, микроклина, эвдиалита, лепидомелана, сфена и лампрофиллита, установлено постоянное присутствие Na (см. табл. 1). В ничтожных количествах иногда присутствует K. При промывке больших фракций тех же минералов в растворе обнаружена также примесь K, Rb и в единичных пробах Li. При промывке аналогичных больших фракций в течение 30 мин., 1 и 2 час. содержание щелочей в растворе увеличивалось крайне незначительно. Около 90% обнаруженных в растворе щелочей выносятся практически мгновенно (в первые 5 мин.).

Легко удаляются все налеты со свежих образцов и слабым раствором HCl (5—10%) на холоду. При этом не заметно ни вскипания, ни появления пузырьков. При промывке в HCl длительно хранившихся образцов, сода на них бурно вскипает. При этом вскипают и налеты соды, развитые по трещинам внутри зерен минералов, а крупные трещиноватые зерна разваливаются. Таким образом, в свежих образцах минералов, взятых с большой глубины, присутствует некоторое количество легко извлекаемого Na, находящегося в растворимой форме. При попытке определения состава этой формы обнаружилось трудности. По характеру высвобождения Na при дроблении, перетирании и промывке наиболее вероятным представляется нахождение его соединений в трещиноватых участках пород и минералов в виде тончайших пленочных налетов на поверхности зерен минералов. Однако выделить в чистом виде этот налет не представляется возможным. При перетирании пальцами раздробленных фракций он легко превращается в тончайшую пыль, агрегатно поляризующую под микроскопом и неопределимую при увеличениях до 650×. Растворимый материал в свежих образцах минералов не вскипает в HCl и не содержит иона CO_3^{2-} . Не обнаружены в растворе ионы: SO_4^{2-} , Cl, F, PO_4^{3-} и BO_3^{3-} . После кипячения и выпаривания раствора остающийся тончайший порошок осадок содержит CO_3^{2-} и слабо вскипает в растворе HCl, хотя и не столь интенсивно, как сода. Оптически этот осадок представляет собой тончайший неопределимый агрегат. Даже его однородность установить невозможно. На рентгенограмме его выделен ряд слабых диффузных линий, которые не удалось идентифицировать.

Появление CO_3^{2-} в выпаренном сухом остатке, — вероятно, вторичное явление, как и развитие соды на образцах пород при их длительном хранении. Развитие соды на образцах сопровождается их интенсивным растрескиванием, что свидетельствует об увеличении объема материала. Таким образом, первичный растворимый материал обладал легкой растворимостью, гигроскопичностью, интенсивной щелочной реакцией и меньшим объемом, чем сода. Вероятнее всего, первоначально микротрещиноватые участки щелочных пород Хибинского и Ловозерского массивов были пропитаны NaOH, обладающим всеми вышеупомянутыми свойствами и легко вымываемым водой или переходящим в соду в поверхностных условиях. При переходе в соду происходит увеличение объема вещества, так как за счет 1 г NaOH (уд. вес 40) образуется 3,6 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (уд. вес 286) и объем вещества увеличивается в 2,2 раза. Отсутствие заметных изменений состава и свойств минералов при промывке их водой и отсутствие вы-

носа Na из монолитных, нетрещиноватых зерен свидетельствуют о преимущественном выносе Na, находящегося в рассеянной, легко растворимой форме. Вынос же щелочей из силикатов — процесс, вероятно, гораздо более медленный и длительный, продолжающийся миллионы лет. Специфика грунтовых и артезианских вод внутренних бассейнов щелочных массивов в значительной мере зависит от наличия в породах легко растворимых соединений Na (вероятно, NaOH).

Присутствие в породах этих соединений установлено нами для Хибинского и Ловозерского массивов (преимущественно агпаитовых нефелиновых сиенитов). Образцы щелочных пород из подземных выработок и керна буровых скважин Ковдорского, Вуориярвинского, Вишневогорского, Октябрьского и некоторых тувинских массивов не покрываются содовыми налетами при хранении. Попытка экстракции щелочей из образцов щелочных пород этих массивов холодной (10–15°) и теплой (30°) водой не дала заметных результатов. Лишь из массы трещиноватого нефелина из пегматитов Дугдинского массива (Тува) теплой водой был выщелочен Na (0,25% при навеске нефелина 20 г). Вероятно, наличие в породах эндогенных легко растворимых соединений Na является спецификой агпаитовых нефелиновых сиенитов, в которых $Na+K > Al$. В этих породах избыток щелочей над Al приводит к появлению, кроме полевых шпатов и нефелина ($Na/Al=1$), — титано-цирконо- и ферросиликатов. В них Ti, Zr и Fe^{3+} компенсируют нехватку Al, но часть Na все же остается некомпенсированной и, вероятно, сохраняется после стадии магматической кристаллизации в растворах. Эти растворы, отжимаясь в трещиноватые зоны и кавернозные участки, образуют в затвердевших породах тонкую вкрапленность и выделения поздних минералов, и в том числе NaOH. Микровключения щелочных растворов и минералов постоянно обнаруживаются в кристаллах минералов из нефелиновых сиенитов и их пегматитов. В агпаитовых пегматитах встречены и гидротермальные щелочные растворимые минералы: виллиомит, термонатрит, шайрерит, натрофосфат. Вероятно, в гидротермальную стадию происходит выделение из растворов сохранившегося Na в виде фосфатов, карбонатов, фторидов, а при отсутствии анионов — в виде NaOH в межзерновых пространствах. Возможно, что часть этого, легко экстрагируемого натрия содержится в виде жидких или газовой-жидких включений и фаз, концентрирующихся в участках трещиноватых пород и монокристаллов минералов, в микрополостях и кавернах (особенно в кавернозных пегматитах).

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
19 III 1974