
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ

ВСЕРОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
ИЛЬМЕНСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

**ОНТОГЕНИЯ, ФИЛОГЕНИЯ,
СИСТЕМА МИНЕРАЛОГИИ**

*Миасс, Челябинская область, Россия
5 – 9 октября 2015 г.*

**ONTOGENY, PHYLOGENY,
AND SYSTEM OF MINERALOGY**

*Miass, Chelyabinsk district, Russia
October 5 – 9, 2015*

**Миасс
2015**

УУДК 549.0

Онтогенез, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской конференции, Миасс, 2015. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2015. 228 с.

ISBN

В сборнике представлены доклады Всероссийской конференции с международным участием «Онтогенез, филогения, система минералогии» (5–9 октября 2015 г., Институт минералогии УрО РАН, Миасс, Челябинской области, Россия), в которых обсуждаются проблемы теории минералогии, методологии минералогических исследований, практического использования минералогических знаний на конкретных объектах. Особое внимание уделено обсуждению сущности минерального мира, минералогическим законам, развитию онтогенетического подхода в минералогии и естествознании.

Сборник представляет интерес для широкого круга естествоиспытателей.

Ответственные редакторы:

К.г.-м.н. В.И. Попова, д.г.-м.н. В.А. Попов, к.г.-м.н. С.А. Репина

Ontogeny, phylogeny, and system of mineralogy. The proceedings of all-Russian conference with international participation. Miass, 2015. Miass: Institute of Mineralogy UB RAS. 2015. 228 S.

ISBN

The problems of mineralogy, methodology of mineralogical research, and practical use of mineralogical knowledge on specific geological objects are considered in the proceedings of the all-Russian conference with international participation «Ontogeny, phylogeny, and system of mineralogy» (October 5-9, 2015, Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, Russia). Special attention is paid to discussion of the essence of the mineral world, laws, and ontogenetic approach in mineralogy and natural history.

The volume of these proceedings will be of interest to a wide range of natural scientists.

Editors-inChief:

V.I. Popova, V.A. Popov, S.A. Repina

**О ХИМИЗМЕ И СТАДИЙНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
ПРИ КИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ЭВДИАЛИТА
(ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)**

**Т.Н. Смирнова¹, И.В. Пеков^{1,2}, Д.А. Варламов³, Т.Н. Ковальская³, А.Ю. Бычков¹,
Я.В. Бычкова⁴**

¹*Геологический факультет МГУ, Москва; Tanay.ld@mail.ru*

²*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва*

³*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка*

⁴*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва*

**ON THE CHEMISTRY AND STADIALITY OF PHASE FORMATION PROCESSES
AT THE DECOMPOSITION OF EUDIALYTE ACID (EXPERIMENTAL DATA)**

**Smirnova T.N.¹, Pekov I.V.^{1,2}, Varlamov D.A.³, Kovalskaya T.N.³, Bychkov A.Y.¹,
Bychkova Y.V.⁴**

¹*Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow*

²*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow*

³*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka*

⁴*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow*

Серия экспериментов по разложению эвдиалита в различных кислотах, включая их низкоконцентрированные растворы, была проведена нами главным образом с целью разработки оптимальных способов извлечения редких элементов (*REE*, Zr, Hf, Nb). При изучении продуктов реакций были, кроме химических, применены традиционные минералогические методы, в первую очередь, сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ (VEGA\TESCAN), а также ИК-спектроскопия, которые показали достаточно интересные результаты, дающие возможность реконструировать процессы разложения эвдиалита комплексно, в свете разных данных, включая оказавшиеся здесь весьма важными онтогенетические и морфогенетические. Разработка комплексного подхода к изучению процессов кислотного разложения эвдиалита позволит, как мы надеемся, также и перейти от лабораторных моделей к природным объектам: как известно, эвдиалит весьма неустойчив в низкощелочных гидротермальных и гипергенных системах, и продукты его изменения, особенно слабораскристаллизованные, до сих пор изучены явно недостаточно, несмотря на свою широкую распространённость во многих щелочных массивах.

Эксперименты проводились в растворах соляной кислоты HCl с концентрациями 2, 7, 10 % и щавелевой кислоты H₂C₂O₄ с концентрациями 1, 3, 5, 7 % при *t* < 100 °С для эвдиалита из: 1) рискоррит-пегматитов апатитового месторождения Олений ручей (обр. ОЛЕ-9) в Хибинском массиве; 2) науяит-пегматитов горы Аллуайв (УМБ-2) в Ловозерском массиве (оба — Кольский полуостров). Ловозерский эвдиалит обогащен *REE* и Zr относительно хибинского (табл.) и обладает, согласно нашим данным, более дефектной структурой.

В опытах с 2%-й HCl уже происходят заметные изменения эвдиалита. При изучении его зёрен (УМБ-2) под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) на их поверхности наблюдаются каналы и ямки травления, а также опаловидные корки кремнезёмистого состава с существенным содержанием Zr до 12 мас. % ZrO₂ (рис. 1а). На срезе также хорошо видны растворённая поверхность и новообразованная Zr-содержащая опаловидная фаза (рис. 1б). Для образца ОЛЕ-9 характерны такие же изменения.

В опыте с 7%-й HCl эвдиалит практически полностью изменяется в опаловидное вещество с 16 мас.% ZrO₂, причём на поверхности его агрегатов наблюдаются формы, которые можно предположительно интерпретировать как частично унаследованные от травленной поверхности эвдиалита.

В опыте с 10%-й HCl эвдиалит практически полностью разложился (остались лишь незначительные его реликты (рис. 2а) с образованием гелеобразной опаловой фазы, содержащей 5 мас.% ZrO₂ (рис. 2б).

Химический состав эвдиалита с рудника Умбозеро, Ловозеро (УМБ), с Оленьего ручья, Хибины (ОЛЕ) и твёрдых продуктов его разложения в 1, 3, 5 и 7%-й $H_2C_2O_4$ (мас. %)

	УМБ	1%				3%				5%				7%				ОЛЕ	1%				3%			
		41	23	25	27	14	15	16	5	8	29	30	38	39	29	30	38		39							
Na ₂ O	12.9	-	-	2.4	-	0.1	0.3	4.4	-	1.9	12.1	-	0.1	-	0.2											
K ₂ O	0.4	0.1	0.1	0.4	0.3	0.3	-	0.5	-	0.5	1.8	-	0.3	-	0.3											
CaO	7.2	27.8	18.4	0.2	1.0	18.1	1.2	0.4	-	0.5	11.2	-	16.0	-	18.0											
SrO	0.8	1.4	2.2	-	-	2.3	-	-	-	-	1.7	-	0.7	-	0.7											
MnO	1.9	0.6	-	-	0.1	0.4	0.2	-	-	-	1.1	0.2	0.1	0.1	-											
FeO	5.5	0.1	-	-	-	-	-	0.3	-	-	4.7	0.3	0.2	0.1	-											
Y ₂ O ₃	0.1	2.4	-	13.3	11.7	-	10.8	18.9	12.7	22.1	-	-	-	-	-											
La ₂ O ₃	0.4	1.5	0.1	2.0	5.7	0.6	6.1	-	7.0	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	-											
Ce ₂ O ₃	0.7	2.8	0.2	5.8	13.3	0.5	14.5	1.8	14.1	1.1	0.3	0.1	0.4	0.1	-											
Pr ₂ O ₃	0.1	0.4	0.1	1.0	1.8	0.1	1.4	0.8	0.9	-	-	-	-	0.2	0.3											
Nd ₂ O ₃	0.4	1.4	0.3	4.7	7.6	0.2	7.3	3.3	6.9	1.9	0.1	0.1	-	-	-											
Sm ₂ O ₃	-	0.5	-	1.8	1.5	0.1	2.3	1.3	1.7	1.3	-	-	-	-	-											
Eu ₂ O ₃	-	-	-	1.2	0.3	-	0.3	0.7	0.9	1.0	-	-	-	-	-											
Gd ₂ O ₃	-	0.3	-	2.2	2.1	-	2.3	1.8	2.4	3.0	-	-	-	-	-											
Dy ₂ O ₃	-	0.1	-	2.6	3.1	0.3	2.3	3.7	3.0	4.5	-	-	-	-	-											
SiO ₂	49.6	0.2	0.2	-	0.2	-	1.0	6.2	-	-	48.6	71.3	0.6	75.9	0.3											
TiO ₂	0.5	0.1	0.2	-	-	0.1	-	-	-	-	0.2	0.1	0.1	0.1	-											
ZrO ₂	12.8	-	18.9	0.3	0.7	20.4	1.2	0.6	-	-	11.0	-	15.4	-	18.2											
HfO ₂	0.2	-	0.3	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.6	-	0.1											
Nb ₂ O ₅	1.0	-	0.9	-	-	0.9	0.1	0.2	-	-	0.9	-	1.1	-	0.5											
F	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-											
Cl	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	0.1	0.1	0.1	-											
Сумма	95.8	39.4	41.9	37.9	49.2	44.5	51.3	44.9	60.0	43.1	96.0	72.4	36.4	77.3	39.0											
Фаза	Эвд	REE	Ca-Zr	Y, HREE	Y, HREE	Ca-Zr	REE	Y, HREE	REE	Y, HREE	Эвд	Онал	Ca-Zr	Онал	Ca-Zr											

Примечание. Цифры в заголовках колонок – точки анализов на рис. 3, 4 и 5; прочерк – ниже предела обнаружения. Фазы: Эвд – эвдиалит, REE – оксалаты REE (LREE – лёгких, Y,HREE – тяжёлых REE и иттрия), Ca-Zr – оксалаты кальций-циркониевого состава; Онал – опаловидная фаза. Аналитик Д.А. Варламов.

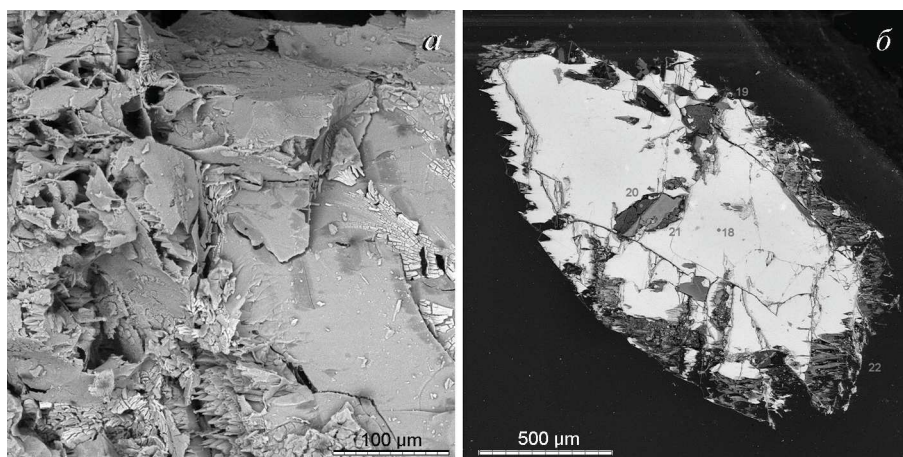


Рис. 1. Каналы и ямки на поверхности зерна эвдиалита (обр. УМБ-2) с неровными границами после травления 2%-й HCl (а) и опаловидной коркой с 7–12 мас.% ZrO₂ (б). а – СЭМ-фото поверхности, б – аншлиф в отражённых электронах (BSE). Цифры – точки анализа.

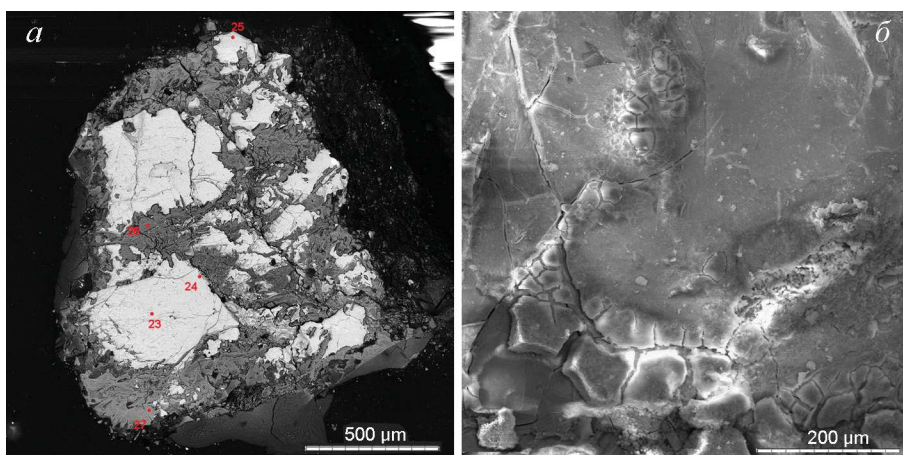


Рис. 2. Зерно эвдиалита (обр. УМБ-2) после травления 10%-й HCl с реликтами эвдиалита (а; т. 23–25) и образовавшейся опаловидной фазой с 5 мас. % ZrO₂ (т. 26, 27). а – СЭМ-фото поверхности, б – аншлиф, BSE. Цифры – точки анализа (см. табл.).

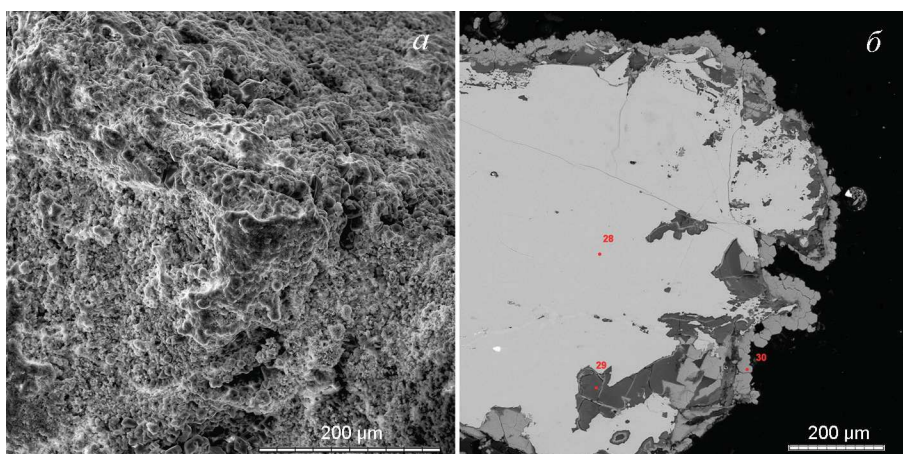


Рис. 3. Эвдиалит (ОЛЕ-9) после травления в 1%-й H₂C₂O₄: а – образовавшиеся на его поверхности кристаллы Ca-Zr-оксалатов; б – опаловидная фаза (т. 29) и Ca-Zr-оксалаты (т. 30). а – СЭМ-фото поверхности, б – аншлиф, BSE. Цифры – точки анализа (см. табл.).

Опыты с 1 и 3%-й H₂C₂O₄ для хибинского эвдиалита дали одинаковые результаты: минерал изменяется только с поверхности в опаловидную фазу, на которую нарастают кристаллы (рис. 3а), где электронно-зондовым методом обнаружены только Zr и Ca. ИК-спектры однозначно показали, что это оксалаты (рис. 3б). На срезе особенно чётко видно, что процесс идет постадийно: сначала образуется опаловидная фаза практически без Zr, а затем на неё нарастают Ca-Zr-оксалаты с ощутимыми примесями Hf и Nb (см. табл.). Граница между неизменённым эвдиалитом и новообразованными фазами резкая. В эксперименте с 3%-й щавелевой кислотой практически точно воспроизвелись результаты предыдущего опыта. На поверхности зерна наблюдаются обильные щёточки новообразованных оксалатов с Ca-Zr катионным составом, а в разрезе мы видим опаловидную корку и кристаллы оксалатов, выросших как на неё, так и на поверхность неизменённого эвдиалита. В опытах с 7%-й H₂C₂O₄ хибинский эвдиалит полностью разлагается с образованием гелеобразной опаловой фазы. С ней тесно ассоциируют кристаллические оксалаты Ca и Zr, но уже с примесью REE (см. табл.).

Ловозерский образец в опытах с щавелевой кислотой дал отличные от хибинского результаты. Эвдиалит УМБ-2 полностью разлагается не только 5 и 7%-й, но и 3%-й H₂C₂O₄. На поверхности образующейся опаловой фазы практически без Zr обнаружены, помимо Ca-Zr-оксалатов (с примесями Hf и Nb: см. табл.), также кристаллы (до 40 мкм) оксалатов REE (рис. 4б, 5), причём одни из них имеют существенно иттриевый катионный состав и обогащены HREE, другие же селективны в отношении LREE (с цериевым максимумом; см. табл.). При наблюдении зёрен в разрезе (рис. 3, 4) можно реконструировать стадийность процесса: сначала образуется опаловидная фаза, после чего на ней кристаллизуются оксалаты с различным катионным составом, которые обособляются друг от друга, и их индивиды имеют между собой чёткие границы. Во всех случаях реликты эвдиалита сохраняют состав, аналогичный свежему исходному минералу, а границы между ними и контрастными с ними по составу новообразованными резкие.

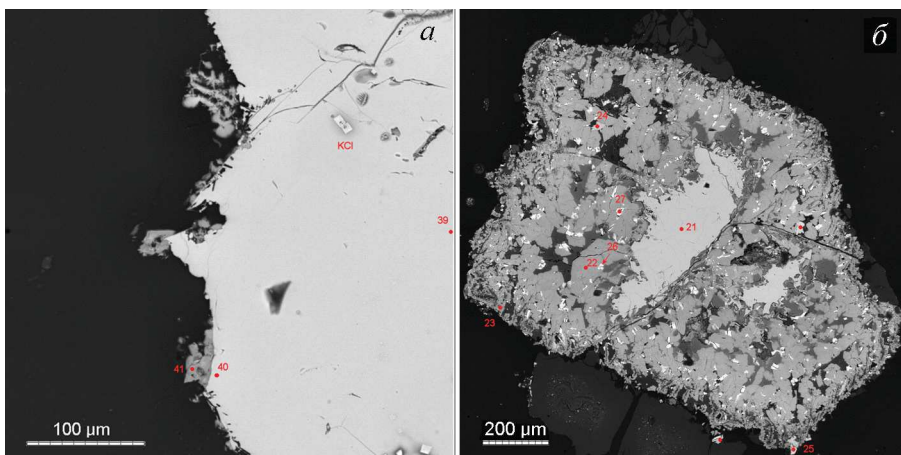


Рис. 4. Эвдиалит (УМБ-2) после травления в 1%-й (а) и 3%-й (б) $H_2C_2O_4$: а – кристаллы Ca-Zr-оксалатов (т. 41), выросшие на неизменённый эвдиалит (т. 39, 40); б – реликт эвдиалита (т. 21) с выросшими опаловой фазой (тёмно-серая), Ca-Zr-оксалатами (т. 22, 23) и REE-оксалатами (т. 24–27) (см. табл.). BSE; цифры – точки анализа (см. табл.).

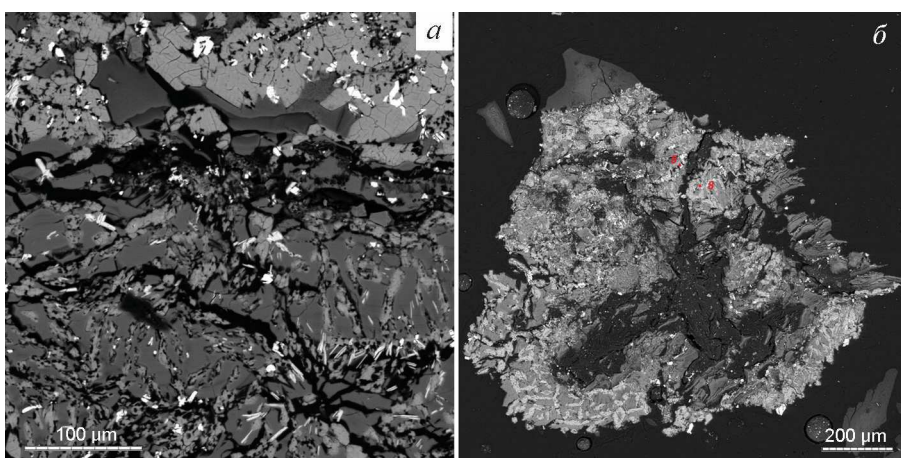


Рис. 5. Поверхность опаловидного продукта полного разложения эвдиалита (УМБ-2) после травления в 5%-й (а) и 7%-й (б) $H_2C_2O_4$. Белые участки – REE-оксалаты (т. 5, 8, 15–17), светло-серые – Ca-Zr-оксалаты (т. 14) (см. табл.).

Таким образом, на первом этапе наблюдаемого в наших опытах процесса происходит гидролиз эвдиалита. Часть его компонентов, в первую очередь внекаркасные катионы (Na, K, Sr, REE, Ba), а также основное количество каркасных катионов металлов (Mn, Ca, Fe, Ti, Nb, а в щавелевой кислоте также Zr и Hf), переходят в раствор. Кремнезём, в отличие от них, не переходит в истинный раствор, а образует гели, в т.ч. фильтруемые (поликремниевых кислот?). Часть гелеобразного кремнезёма удерживается на поверхности зёрен эвдиалита или, при полном его гидролизе, псевдоморфно замещает их; при высушивании твёрдых продуктов разложения минерала этот гель трансформируется в опаловидную фазу. В ней в системах с HCl связывается главная часть Zr (в неуставленной форме). В опытах с $H_2C_2O_4$ зафиксирован и второй этап фазообразования: выпадение кристаллов оксалатов. Именно в их составе здесь происходит разделение редких элементов: образуются Ca-Zr(Hf,Nb)-, LREE- и (Y,HREE)-оксалаты, которые нарастают на опаловидную фазу.

Итак, поведение редких элементов при разложении эвдиалита в соляной и щавелевой кислотах принципиальным образом различается. В системах с HCl происходит извлечение REE вместе с другими крупными катионами в раствор (загрязнённый фильтруемым гелем кремнезёма), а Zr оказывается частично тоже в растворе, но в основном захватывается гелеобразным SiO_2 . В системах с $H_2C_2O_4$ мобилизованные из эвдиалита LREE, (Y, HREE) и Zr (вместе с Hf и Nb) входят в твёрдые кристаллические фазы – оксалаты четырёх типов, нерастворимые в воде и щавелевой кислоте, которые выпадают на последних стадиях процесса. Редкоземельные элементы здесь не только отделяются от прочих компонентов, но и в основном происходит их фракционирование на цериевую и иттриевую подгруппы, формирующие разные фазы. Всё это делает щавелевокислотное разложение весьма перспективным для извлечения из эвдиалитовых руд редких элементов, включая остродефицитные HREE.

Исследования выполнены при поддержке РФФ, грант 14-17-00048 (электронно-микроскопические, электронно-зондовые и ИК-спектроскопические исследования), и РФФИ, грант 13-05-12021_офи_м (эксперименты по кислотному разложению эвдиалита).