

В.В.Субботин, А.В.Волошин, Я.А.Пахомовский, Ю.П.Меньшиков

ФАТЕРИТ ИЗ КАРБОНАТИТОВ ВУОРИЯРВИ
(Кольский полуостров)

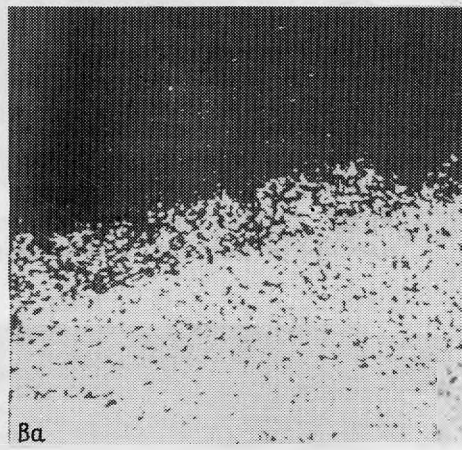
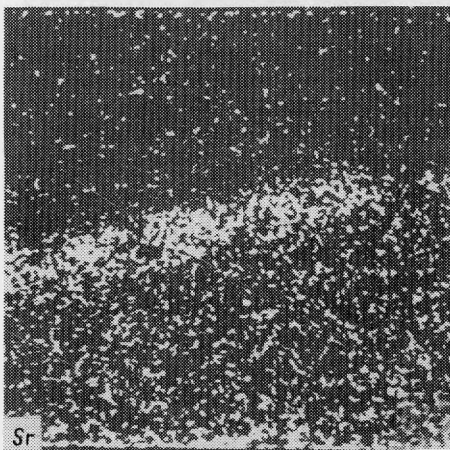
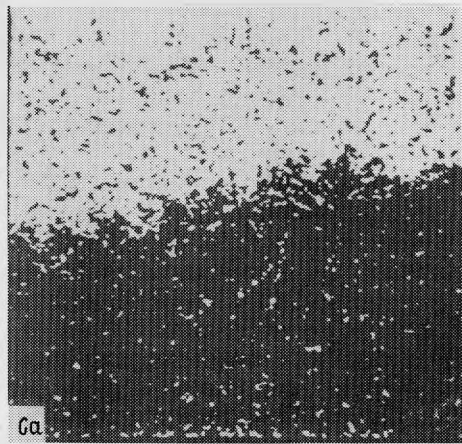
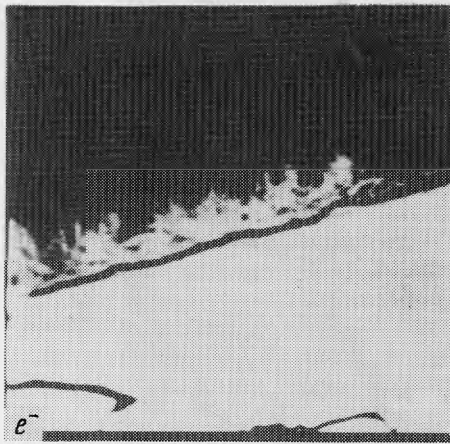
Гексагональная полиморфная модификация карбоната кальция - фатерит в естественных геологических условиях встречается крайне редко. До недавнего времени природный фатерит был известен лишь в Северной Ирландии в продуктах изменения гидрогелевых псевдоморфоз по ларниту [9]. Имеются упоминания о находках фатерита в залеченных тканях растрескавшихся раковин гастропод и в пещерных отложениях [4]. В 1986 г. В.В.Ершовым [2] впервые в СССР получена рентгенограмма порошка природного фатерита из солевых отложений нефтедобывающей скважины. Во всех упомянутых случаях образование фатерита связано с приповерхностными экзогенными процессами.

При изучении парагенетических ассоциаций карбонатных минералов в карбонатитах щелочно-ультраосновного массива Вуориярви, Кольский полуостров, фатерит был обнаружен в минерализованных пустотах жилы бербанкит-кальцит-доломитового карбонатита, секущего флогопитизированный пироксенит. Жила пересечена буровой скважиной на глубине около 200 м от дневной поверхности. Пустоты с фатеритом локализованы в приконтактной части жилы, резко обогащенной бербанкитом. Вторичные изменения минералов, слагающих карбонатит и вмещающую породу, которые могли бы быть связаны с процессами выветривания в приповерхностных условиях или с тектоническими проявлениями, полностью отсутствуют. Не вызывает сомнения образование фатерита из остаточных гидротермальных растворов после кристаллизации основных породообразующих минералов карбонатита. Таким образом, фатерит впервые обнаружен в связи с глубинными эндогенными породами.

В минерализованных пустотах происходила кристаллизация целого ряда поздних карбонатов. Последовательность их образования установлена по взаимному нарастанию минералов друг на друга. Следы растворения каких-либо минеральных фаз полностью отсутствуют, что свидетельствует о последовательной кристаллизации минералов из единого гидротермального раствора. Первыми образовались уплощенно-призматические желтые кристаллы баритокальцита, на которые нарастали дисковидные кристаллы эвальдита дымчатого цвета. В дальнейшем кристаллизовался доннеит, образующий серебристо-белые корочки, состоящие из сферолитов скорлуповато-чешуйчатого строения, которые покрывались сферолитами фатерита (рис. 1). Завершился гидротермальный процесс образованием скрытокристаллического молочного-белого кальцита. Размеры выделений всех перечисленных минералов незначительные и не превышают нескольких миллиметров. Лишь поздний кальцит нередко образует заметные скопления, целиком заполняя минерализованные полости.

Фатерит образует шарообразные сферолиты тонкопластинчатого строения (рис. 2), а также отдельные розетки (или "розы"; рис. 3). Во всех случаях для него характерно упорядоченное расположение отдельных пластинок-индивидов в пределах каждого сферолита, как и в сферолитах синтетического фатерита [7]. По этому признаку он легко отличается от сферолитов доннеита, отдельные индивиды которых, во-первых, сильно изогнуты, во-вторых, ориентированы незакономерно (см. рис. 2). Тонкая пластинчатость индивидов, составляющих сферолиты фатерита, присуща только их внешним зонам, внутренние участки сферолитов сложены плотным тонкокристаллическим агрегатом.

Г.А.Ильинский [3], описывая "параморфозы кальцита по фатериту" из доломитовых карбонатитов Вуориярви, скорее всего имел дело с псевдоморфозами кальцита по эвальдиту, поскольку широкое распространение эвальдита



50 мкм

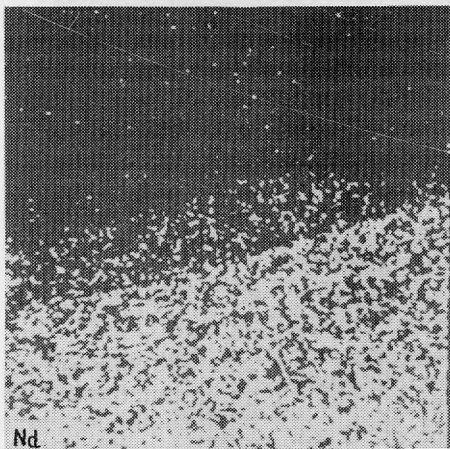


Рис. I. Последовательное нарастание доннеита и фатерита на барито-кальцит. Растровые картины участка аншлифа в отраженных электронах (e^-) и характеристическом излучении указанных элементов

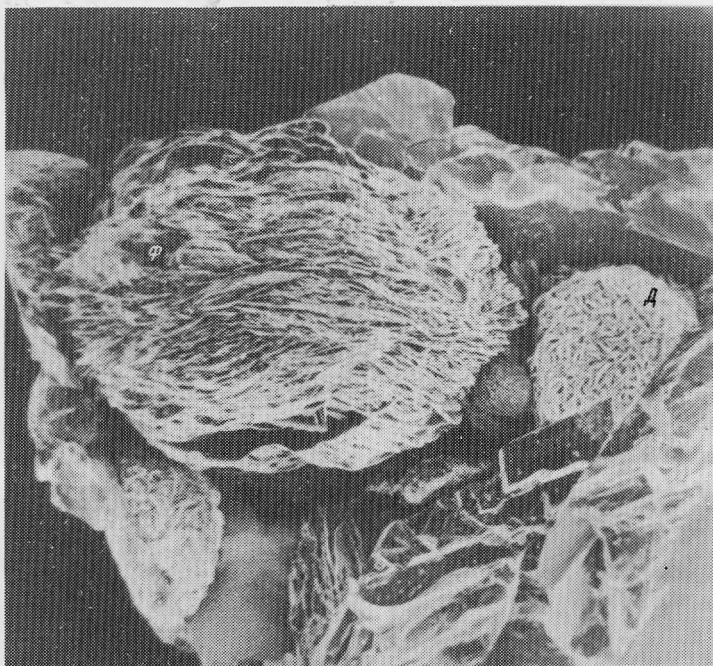


Рис. 2. Сферолиты фатерита (Ф) и доннеита (Д) в плоскости растворения в бербанките. РЭМ, увел. 64

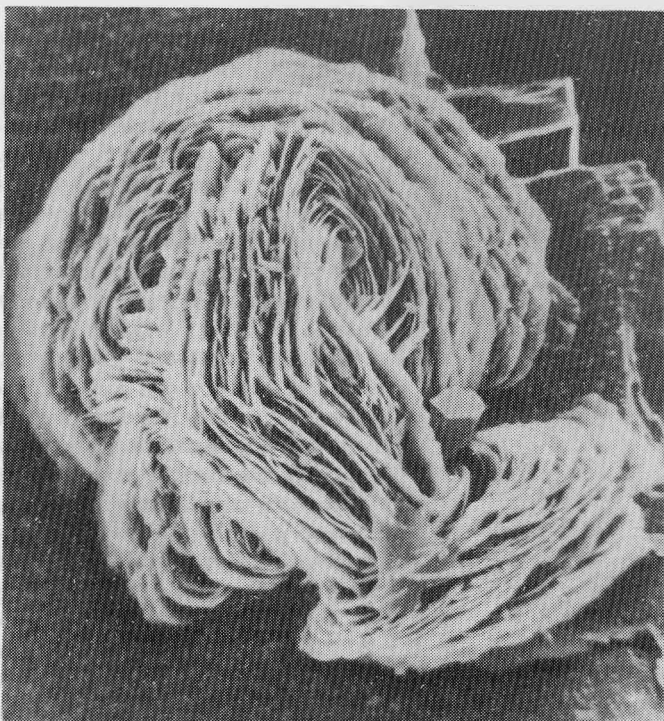


Рис. 3. "Роза" фатерита на баритокальците. РЭМ, увел. 280

Рис. 4. ИК-спектры минералов
 1 - фатерит; 2 - кальцит;
 3 - арагонит; 4 - баритокальцит

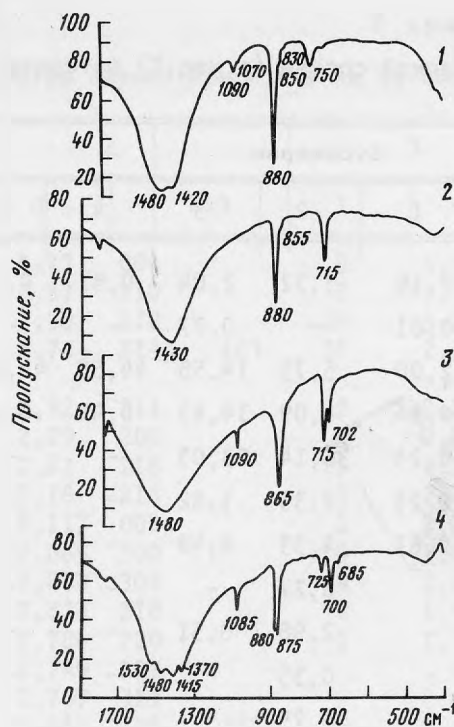
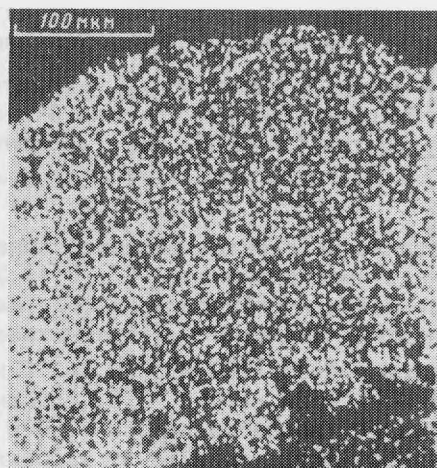
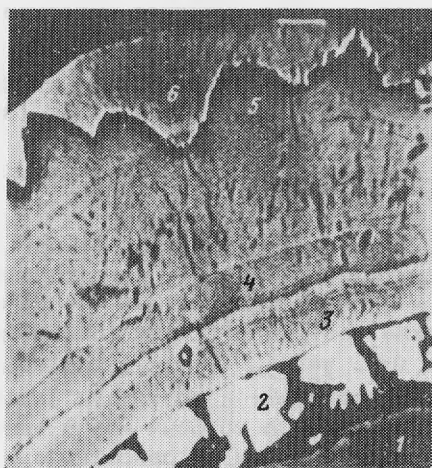


Рис. 5. Строение зональных карбонатных корочек из миндалин дайки пикритового порфирида

Растровые картины участка аншлифа в отраженных электронах и характеристическом излучении кальция: 1 - шортит; 2 - кальцит; 3-5 - "фатерит", зоны роста; 6 - "арAGONит"



в кристаллах именно этой морфологии (уплощенные гексагональные дипирамиды и их параллельные сростки) установлено нами в этих карбонатах в настоящее время. Напротив, фатерит обнаружен лишь в форме сферолитов. Эта форма наиболее характерная и для синтетического фатерита [7, 10].

Цвет фатерита матово-белый, реже наблюдались прозрачные бесцветные сферолиты, блеск стеклянный, твердость 2,5-3. Оптические свойства изучены в иммерсионных препаратах. Минерал одноосный, положительный, $n_o = 1,556$, $n_e = 1,659$. Повышенные значения показателей преломления фатерита в сравнении с синтетическим [1, 10] объясняются, по-видимому, особенностями химического состава минерала.

Таблица I

Химический состав (в мас.%) фатерита и ассоциирующих с ним минералов

Компоненты	Вуориярви			Хибины					
	I	2	3	4	5	6	7	8	9
Na ₂ O	2,19	3,32	2,04	0,51	0,51	0,28	1,17	21,93	0,48
MgO	0,81	-	0,77	-	-	-	0,05	-	-
CaO	52,00	5,75	14,55 ^x	44,58	44,60	43,46	55,16	36,52	45,35
SrO	0,44	4,09	14,65	0,42	0,49	0,46	0,63	0,40	0,42
BaO	0,24	36,14	23,03	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	0,23	2,33	3,82	-	-	-	-	-	-
Ce ₂ O ₃	0,61	4,53	4,49	-	-	-	0,06	-	-
Pr ₂ O ₃	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-
Nd ₂ O ₃	-	2,98	0,51	-	-	-	-	-	-
Sm ₂ O ₃	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	56,52	60,01	63,86	45,51	45,60	44,20	57,07	58,85	46,25

^x Содержание CaO в донните завышено за счет захвата участков фатерита при зондировании расфокусированным электронным пучком (см. рис. I).

Примечание. I - фатерит; 2 - баритокальцит; 3 - доннит; 4-6 - "фатерит", зоны роста (на рис. 5 зоны 3-5 соответственно); 7 - кальцит (зона 2); 8 - шортит (зона I); 9 - "арагонит" (зона 6).

Исследование ИК-спектра фатерита (рис. 4) показало его идентичность ИК-спектру синтетического аналога [I2]. Этим методом фатерит нередко диагностируется среди многочисленных простых и сложных карбонатных минералов. Диагностическими являются характеристические частоты ν_3 , где для фатерита характерен дублет 1480 и 1420 см⁻¹, и ν_4 - 750 см⁻¹. Характеристические частоты ν_1 и ν_2 (1090, 870, 850 см⁻¹) совпадают с частотами целого ряда карбонатов, а слабые полосы 1070 и 830 см⁻¹, по которым можно диагностировать фатерит, при обычных условиях съемки почти не разрешаются.

Химический состав фатерита и некоторых сопутствующих минералов (табл. I) изучен на микроанализаторе MS-46 "Самеса". Растровые картины участка аншлифа, в котором определены составы минералов, показаны на рис. I.

К сожалению, в опубликованной литературе отсутствуют данные по химическому составу природного фатерита. В нашем случае минерал содержит ряд примесей, каждая из которых или их комбинации могут являться стабилизирующими для этой крайне неустойчивой структурной модификации CaCO₃. Особого упоминания заслуживает примесь редкоземельных элементов в фатерите в связи с предположением, что фатерит - конечный кальциевый член ряда редкоземельных фторкарбонатов: бастнезит-паризит-рентгенит-синхизит...-фатерит [5, 6, II].

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и параметры элементарной ячейки фатерита (в Å)

1				2			3	
I	d _{изм}	d _{выч}	hkl	I	d	hkl	I	d
3	4,20	4,230	004	20	4,23	004	3	4,19
8	3,54	3,570	110	55	3,57	110	8	3,55
10	3,27	3,290	112	100	3,30	112	10	3,28
10	2,714	2,727	114	95	2,73	114	10	2,718
		2,709	203					
I	2,303	2,312	211	6	2,32	211	2	2,319
I	2,261	2,282	205	2	2,29	205	4	2,259
I	2,220	2,213	116	6	2,22	116	1	2,207
I	2,143	2,157	213	4	2,16	213	1	2,146
2	2,106	2,116	008	15	2,117	008	2	2,108
8	2,054	2,059	300	60	2,065	300	9	2,057
4	1,848	1,851	304	25	1,858	304	4	1,850
9	1,811	1,820	118	70	1,823	118	9	1,818
I	1,780	1,783	220	4	1,788	220	1	1,784
				1	1,749	222		
				1	1,707	311		
5	1,640	1,643	224	25	1,647	224	6	1,646
		1,639	133			313		
I	1,538	1,538	401	5	1,545	401	1	1,542
I	1,505	1,507	226	1	1,511	226		
2	1,474	1,476	308	7	1,478	308	1	1,477
I	1,414	1,411	0012	1	1,416	0012	1	1,412
2	1,362	1,364	228	8	1,366	228	1	1,366
				7	1,353	410		
I	1,331	1,331	412	7	1,334	412	1	1,336
3	1,310	1,312	1112	13	1,313	1112	5	1,313
4	1,286	1,284	414	15	1,278	414	5	1,289
I	1,191	1,189	330	2	1,192	330	1	1,194
				1	1,181	332		
I	1,163	1,164	3012	5	1,167	3012		
I	1,146	1,144	334	10	1,148	334		
3	1,137	1,137	418	12	1,140	418		
3	1,107	1,106	2212	7	1,108	2212		
3	1,058	1,058	0016	3	1,056	0016		
I	1,034	1,036	338	1	1,035	338		
		1,029	600	1	1,032	600		
2	1,015	1,015	430	10	1,018	1116		
		1,014	1116					
				6	0,942	3016		

a = 7,131 (4)
c = 16,932 (7)

a = 7,15
c = 16,94

Примечание. 1 - фатерит, Вуориярви, камера РКУ-114,6 мм, неотфильтрованное Fe-излучение; 2 - фатерит синтетический [11]; 3 - "фатерит", Хибины, камера РКУ-114,6 мм, неотфильтрованное Sr-излучение.

Рентгенограмма порошка и параметры элементарной ячейки фатерита из Вуориярви в сравнении с рентгенограммой синтетического фатерита [II] приведены в табл. 2. Они практически идентичны. Незначительное понижение значений межплоскостных расстояний, а соответственно и параметров ячейки в природном фатерите связаны, по-видимому, с изоморфной примесью натрия и магния. Рентгеновская плотность минерала, рассчитанная на эмпирическую формулу $\text{Ca}_{0,92}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{0,02}\text{CO}_3$, равна 2,64 г/см³. Это значение хорошо согласуется с измеренной плотностью синтетического фатерита - 2,6 г/см³ [87] и с расчетными значениями плотности синтетического фатерита, приведенными различными авторами - 2,645-2,68 г/см³ [I, 8].

Многочисленными экспериментами по синтезу фатерита [IO и др.] установлено, что основными условиями его кристаллизации являются пересыщенность растворов, высокая щелочность, низкие температуры (20-100°C). Вероятность возникновения фатерита повышается при наличии ингибиторов - компонентов, препятствующих кристаллизации кальцита и арагонита (K^+ , NH_4^+ , Ce^{3+} , La^{3+}). Минеральная ассоциация, в которой обнаружен фатерит в карбонатитах Вуориярви, позволяет предполагать существование близких условий в заключительную гидротермальную стадию формирования карбонатитов: наличие высококонцентрированных остаточных гидротермальных растворов, обогащенных углекислотой, кальцием, щелочами, в частности натрием, и редкоземельными элементами.

Представляется, что распространенность фатерита и условия его образования гораздо шире и разнообразнее, чем считалось до сих пор. Речь идет прежде всего о природных минеральных системах эндогенного происхождения. Подтверждается это не только находкой фатерита в карбонатитах. В Хибинском щелочном массиве в миндалинах дайки пикритового порфирита секущей фойяиты обнаружен минерал, ИК-спектр и рентгенограмма (см. табл. 2) которого идентичны фатериту. Совместно с шортитом, кальцитом и минералом, близким по свойствам к арагониту, он образует на стенках миндалин слоистые корочки тонкопластинчатого строения (рис. 5). Оптические характеристики минерала также близки к фатериту: одноосный положительный, $n_o = 1,554$, $n_e = 1,645$. По данным микронзондового анализа химический состав минерала (см. табл. I) в сравнении с фатеритом и кальцитом отличается существенным дефицитом кальция (более 10 мас. %). Эта особенность позволяет применять к нему название "фатерит" лишь условно. Аналогичный дефицит кальция наблюдается и у "арAGONита" (см. табл. I), хотя ИК-спектр и рентгенограмма порошка минерала соответствуют арагониту. Под электронным пучком оба минерала ведут себя как водные, однако по данным ИК-спектроскопии ни H_2O , ни OH -групп в них не содержится. Из-за недостатка материала причина этого явления осталась невыясненной. Не вызывает сомнения, что образование этих минералов происходило в высокощелочной обстановке: помимо шортита, "фатерит" ассоциирует с микроклином, содалитом, пектолитом.

Таким образом, описанные находки существенно расширяют представления о распространенности и условиях образования фатерита в природных минеральных системах. Находки фатерита имеют вполне определенное индикаторное значение: появление фатерита фиксирует низкотемпературные гидротермальные минеральные фации, формирующиеся в условиях высокой щелочности.

Литература

1. Дэна Дж. Ж., Дэна Э. С., Пэлач Ч. и др. Система минералогии. М.: Изд-во иностран. лит., 1953. Т. 2, полутом I. 773 с.
2. Ершов В. В. О находке фатерита в солевых отложениях нефтедобывающих скважин // Ежегодник Института геологии и геохимии Уральского отделения АН СССР, 1986. Свердловск, 1987. С. 79-80.

3. Ильинский Г.А. О парамофозах-кальцита по фатериту // Докл. АН СССР. 1958. Т. 121, № 3. С. 541-543.
4. Карлсон У.Д. Полиморфизм CaCO_3 и превращение арагонит-кальцит // Карбонаты: Минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 240-282.
5. Семенов Е.И. О возможном новом фторкарбонате редких земель // Вопросы минералогии, геохимии и генезиса месторождений редких элементов. М., 1959. С. 181-186. (Тр. ИМГРЭ; Вып. 2).
6. Donnay G., Donnay J.D.H. The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite // Amer. Miner. 1953. Vol. 38. P. 932-963.
7. Easton A.J., Claugher D. Variations in a growth from of synthetic vaterite // Miner. Mag., 1986. Vol. 50. P. 332-336.
8. Kamhi S.R. On the structure of vaterite, CaCO_3 // Acta crystallogr. 1963. Vol. 16. P. 770-772.
9. McConnell J.D.C. Vaterite from Ballycraigy, Larne, Northern Ireland // Miner. Mag. 1960. Vol. 32. P. 535-544.
10. Meyer H.J. Bildung und Morphologie des Vaterits // Ztschr. Kristallogr. 1965. Bd. 121. S. 220-242.
11. Meyer H.J. Struktur und Fehlordnung des Vaterits // Ibid. 1969. Bd. 128. S. 183-212.
12. Sato M., Matsuda S. Structure of vaterite and infrared spectra // Ibid. Bd. 129. S. 405-410.

УДК 553.1

Н.В.Чуканов, В.И.Степанов

ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА НЕКОТОРЫХ КАРБОНАТОВ ГРУПП КАЛЬЦИТА И ДОЛОМИТА

Карбонаты групп кальцита и доломита включают ряд широко распространенных породообразующих минералов, входят в состав руд (сидерит, смитсонит, родохрозит, анкерит). Отсюда понятна необходимость разработки экспресс-методов анализа составов и структуры этих минералов.

ИК-спектры карбонатов $\text{R}_2^{2+}\text{CO}_3$ имеют простую структуру (рис. 1), определяемую колебаниями иона CO_3^{2-} : плоскими деформационными ($690-760 \text{ см}^{-1}$, ν_1), неплоскими ($840-900 \text{ см}^{-1}$, ν_2), симметричными валентными ($1000-1100 \text{ см}^{-1}$, ν_3) и асимметричными валентными ($1400-1500 \text{ см}^{-1}$, ν_4), причем полоса ν_3 в соответствии с правилами отбора отсутствует в спектрах карбонатов групп кальцита и доломита, что позволяет легко отличать их от карбонатов группы арагонита.

В настоящей работе предлагается простой ИК-спектральный метод идентификации тригональных карбонатов состава $\text{Ca}_x\text{Mg}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_t\text{CO}_3$. Метод основан на измерении сдвигов $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ узких полос ν_1 и ν_2 относительно соответствующих полос в ИК-спектре чистого кальция, используемого в качестве эталона. ИК-спектры образцов, запрессованных в таблетки с КВг, регистрировали на спектрофотометре "Specord 75 1R" при спектральной ширине щели $0,6 \text{ см}^{-1}$. Высокая точность измерения $\Delta\nu_1$ и $\Delta\nu_2$ достигалась путем последовательного прописывания максимумов аналогичных полос исследуемого образца и эталона без остановки каретки самописца. Составы использованных образцов приведены на рис. 2, 3 и в таблице.