

**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 $t < 100$ °C 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		
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.

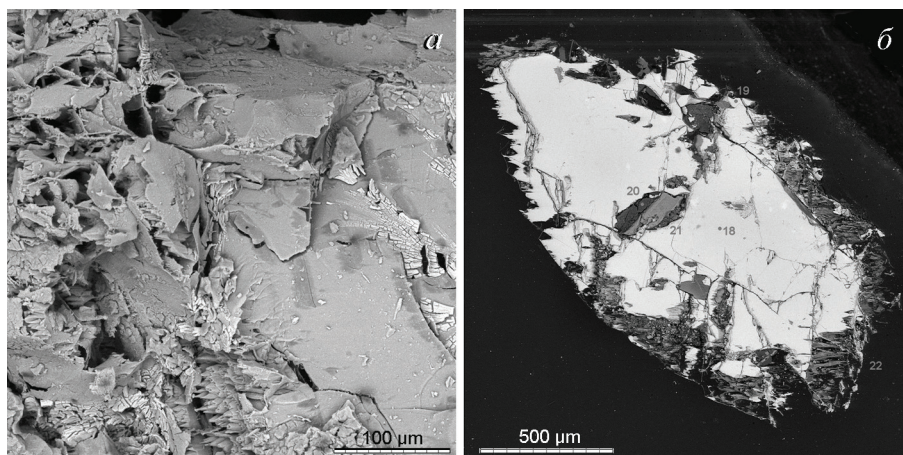


Рис. 1. Каналы и ямки на поверхности зерна эвдиалита (обр. УМБ-2) с неровными границами после травления 2%-й HCl (а) и опаловидной коркой с 7–12 мас.% ZrO₂ (б). а – СЭМ-фото поверхности, б – аншлиф в отражённых электронах (BSE). Цифры – точки анализа.

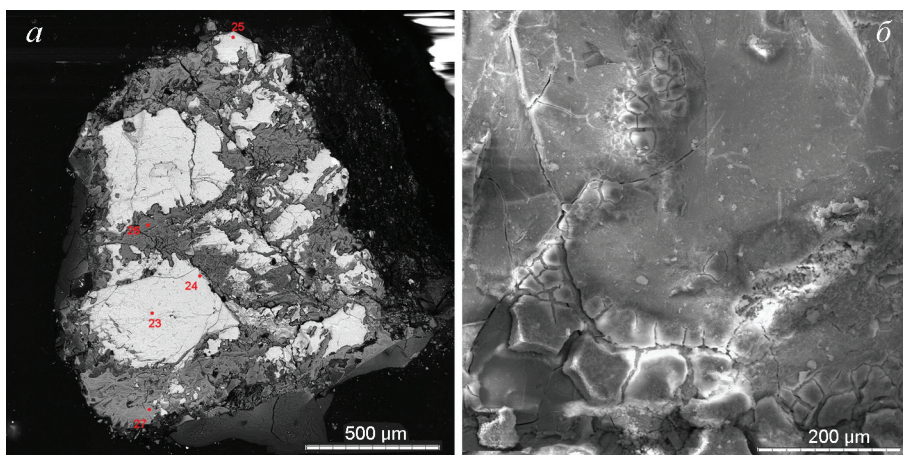


Рис. 2. Зерно эвдиалита (обр. УМБ-2) после травления 10%-й HCl с реликтами эвдиалита (а; т. 23–25) и образовавшейся опаловидной фазой с 5 мас. % ZrO₂ (т. 26, 27). а – СЭМ-фото поверхности, б – аншлиф, BSE. Цифры – точки анализа (см. табл.).

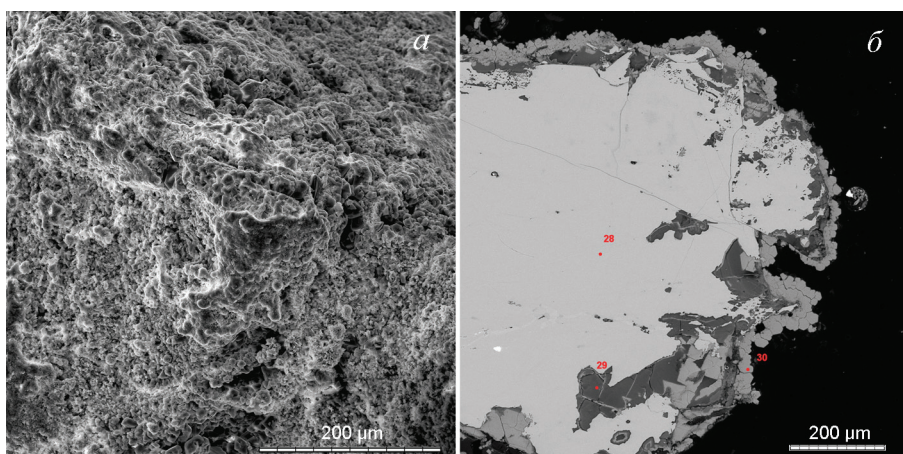


Рис. 3. Эвдиалит (ОЛЕ-9) после травления в 1%-й H₂C₂O₄: а – образовавшиеся на его поверхности кристаллы Ca-Zr-оксалатов; б – опаловидная фаза (т. 29) и Ca-Zr-оксалаты (т. 30). а – СЭМ-фото поверхности, б – аншлиф, BSE. Цифры – точки анализа (см. табл.).

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 индивидуумы 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.

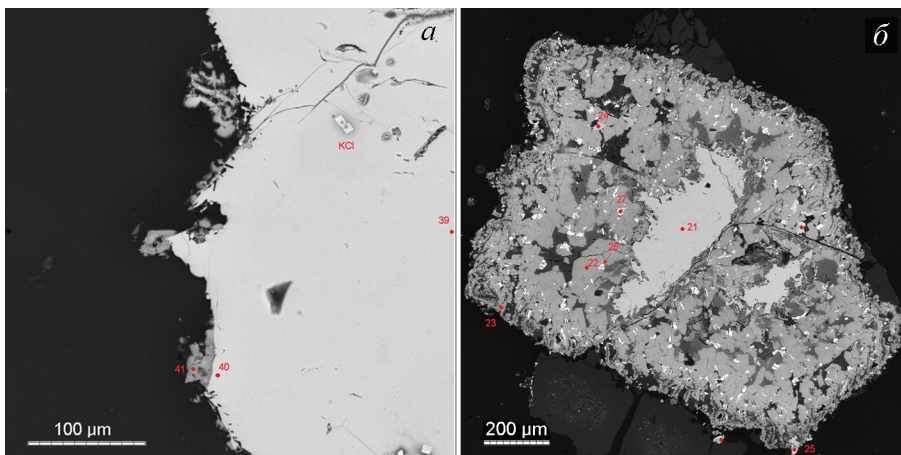


Рис. 4. Эвдиалит (УМБ-2) после травления в 1%-й (а) и 3%-й (б) $H_2C_2O_4$: а – кристаллы Ca-Zr-оксалатов (т. 41), наросшие на неизменённый эвдиалит (т. 39, 40); б – реликт эвдиалита (т. 21) с наросшими опаловой фазой (тёмно-серая), Ca-Zr-оксалатами (т. 22, 23) и REE-оксалатами (т. 24–27) (см. табл.).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

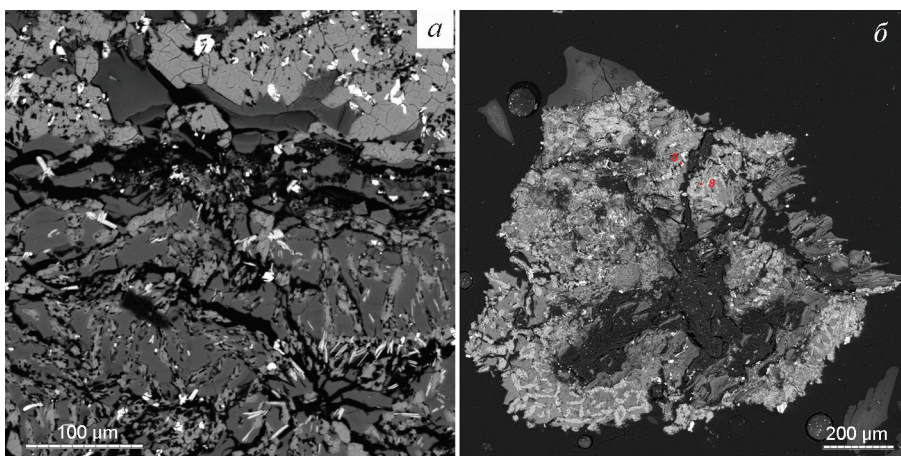


Рис. 5. Поверхность опаловидного продукта полного разложения эвдиалита (УМБ-2) после травления в 5%-й (а) и 7%-й (б) $H_2C_2O_4$. Белые участки – REE-оксалаты (т. 5, 8, 15–17), светло-серые – Ca-Zr-оксалаты (т. 14) (см. табл.).

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).