

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

О КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ РОЛИ НАТРИЯ
В МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ СЛЮДАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 17 IV 1954)

Выведенная на основании большого, накопленного десятилетиями, аналитического материала и рентгеновского изучения силикатов со слоистой структурой кристаллохимическая формула магнезиально-железистых слюд — $K(OH)_2(Mg, Fe^{2+})_3(AlSi_3O_{10})$ — соответствует наиболее распространенному и усредненному их типу, обнимающему, однако, только группу флогопита (и феррофлогопита) в узком смысле. В предложенной Паулингом формуле и в ряде последующих работ многих авторов (в том числе и Винчелла⁽¹²⁾) не учитывались реально существующие в магнезиально-железистых слюдах эквивалентные изоморфные замещения типа $R_3^{IV} - R_2^{IV}$ (в октаэдрических слоях), что является характерным признаком и свойством биотитов и других еще более богатых R_{VI}^{IV} -ионами минералов ряда флогопит — биотит...^(6,7). Выяснилось также, что предложенное Винчеллом⁽¹²⁾ деление слюд на октофиллиты (содержащие 8 катионов) и гептафиллиты (содержащие 7 катионов, т. е. мусковиты) не охватывает огромного количества магнезиально-железистых слюд, у которых значительная часть R_3^{IV} в октаэдрах замещена на R_2^{IV} , т. е. общее количество катионов меньше 8, но больше 7*.

Большой интерес представляет также вопрос о количестве ионов калия, образующего соединительные прослойки между талькоподобными (или пиррофиллитоподобными) пакетами в структуре слюд.

Давно уже было установлено, что при расчете химических анализов слюд на структурные формулы нередко получается значительный недостаток ионов калия, количество которых (даже вместе с относимыми к его группе ионами натрия, кальция и бария) остается меньше единицы (при $Si + Al_{VI} = 4$). В. С. Соболевым высказано было предположение,

* Промежуточное подделение состава биотитов между флогопитами и мусковитами было отмечено Халлимондом⁽¹¹⁾. Позже нами было показано⁽⁶⁾, что существует непрерывный изоморфный ряд флогопит — биотит за счет гетеровалентных замещений $R_3^{IV} - R_2^{IV}$ в октаэдрических структурных слоях при $Si + Al_{IV} + Ti_{IV} + Fe_{IV}^{2+} = 4$. Относительно иллюстрирующей это положение нашей диаграммы, показывавшей для природных минералов и разрыв ряда вблизи мусковита, А. И. Гинзбург⁽⁴⁾ отметил (стр. 93), что «Недостатком диаграммы Д. П. Сердюченко является то обстоятельство, что в ней рассматриваются взаимоотношения между R^{IV} и R^{IV} в октаэдрических слоях, но при этом не учитывается, что замещение R^{IV} на R^{IV} сопровождается изменением состава тетраэдрических групп, в частности изменением количества Si и Al_{IV} ...». Между тем наша диаграмма как раз и показывает, что изоморфные замещения в октаэдрических группах магнезиально-железистых слюд происходят эквивалентно ($R_2^{IV} - R_3^{IV}$) с изменением количества октаэдрических катионов и не зависит от состава тетраэдрических групп, что признает и А. И. Гинзбург в другом месте своей статьи (стр. 113).

что пустующие при этом позиции калия замещаются гидроксонием — $\text{H}_3\text{O}^{(8)}$.

Однако в минералогической (старой и новой) литературе имеется немало анализов слюд, пересчет которых на структурные формулы показывает значительный или даже большой избыток ионов из группы калия, если принимать, что сюда входят не только К, но и Na, а также Ва и Са.

Таблица 1

Химический (валовой и атомный) состав натрофлогопитов и натриобиотитов из архейских пород Южной Якутии

Компоненты	1		2		3		4	
	% вес.	мол. ч.	% вес.	мол. ч.	% вес.	мол. ч.	% вес.	мол. ч.
SiO_2	37,28	621	40,05	667	35,20	587	40,27	671
TiO_2	0,33	4	0,10	1	1,32	17	0,21	3
Al_2O_3	17,72	174	18,50	181	14,33	140	22,85	224
Fe_2O_3	2,53	16	0,91	6	2,63	16	2,08	13
Cr_2O_3	нет	—	0,03	—	—	—	—	—
FeO	1,62	22	1,74	24	15,56	216	5,62	78
MnO	0,07	1	0,02	—	0,08	1	0,03	—
NiO	нет	—	нет	—	нет	—	нет	—
MgO	25,04	621	23,06	572	15,39	382	13,87	344
CaO	0,18	3	0,67	12	0,08	2	0,14	3
BaO	0,31	2	не опр.	—	0,05	—	0,04	—
Na_2O	5,70	92	3,74	60	3,18	51	2,76	45
K_2O	7,23	77	9,68	103	9,79	104	9,89	105
P_2O_5	0,01	—	нет	—	0,12	1	0,25	2
S	0,27	9	не опр.	—	0,31	10	0,18	6
CO_2	нет	—	нет	—	нет	—	нет	—
F	0,64	34	0,42	22	не опр.	—	не опр.	—
Cl	0,05	1	0,18	5	0,07	2	—	—
$+\text{H}_2\text{O}$	1,60	90	1,00	55	1,56	87	1,64	91
Сумма	100,58	—	100,10	—	99,67	—	99,83	—
$\text{O} = (\text{F}, \text{Cl})_2$	0,28	—	0,17	—	—	—	—	—
Влага	100,30 0,82	— —	99,93 0,32	— —	— 0,32	— —	— 0,44	— —
Si	2,60		2,76		2,67		2,81	
Al	1,40		1,24		1,27		1,19	
Ti	—		—		0,06		—	
Al	0,03	} 0,21	0,25	} 0,29	—	} 0,17	0,69	} 0,81
Ti	0,02		—		0,02		0,01	
Fe ⁺⁺⁺	0,13		0,04		0,15		0,11	
Fe ⁺⁺	0,03	} 2,68	0,08	} 2,44	0,96	} 2,67	0,31	} 1,75
Mg	2,60		2,36		1,71		1,44	
Ca	0,01	} 1,45	0,04	} 1,29	—	} 1,41	—	} 1,26
Ba	0,01		—		—		—	
Na	0,77		0,40		0,46		0,38	
K	0,66		0,85		0,95		0,88	
Σ		4,34		4,02		4,25		3,82
OH	0,75		0,46		0,80		0,76	
F, Cl	0,15		0,12		—		—	
O	10,55		10,71		10,60		10,62	

Халлимонт (¹¹) установил, что для большинства магнезиально-железистых слюд приблизительно сохраняется молекулярное отношение $(K_2O + Na_2O) : SiO_2 = 1 : 6$, хотя имеется значительное количество случаев, когда относительное содержание R_2O меньше или больше. Из построенной этим автором диаграммы видно, что (на 600 SiO_2) содержание $(K, Na)_2O$ вместо «нормальных» 100 единиц снижается до 64 в одну сторону и до 136 в другую. Халлимонт считал, что эти отклонения имеют случайный характер, но А. К. Болдырев (²) справедливо видел здесь указание на существование в природе слюд, имеющих отношения $(K, Na)_2O : SiO_2$ значительно иные, чем 1 : 6.

Выполненные нами исследования магнезиально-железистых слюд из Южной Якутии показали (см. табл. 1), что в их структурных формулах (при $Si + Al_{IV} = 4$) количество ионов самого К не превышает единицы, но довольно часто общее содержание ионов из «группы калия» («К») достигает 1,11; 1,25; 1,45..., главным образом или исключительно за счет Na. Количество ионов натрия в наших минералах достигает 0,38; 0,46 и даже 0,77. В последнем случае (анализ 1) атомное содержание Na превышает соответствующее количество калия — 0,66.

Натрофлогопит этот (анализ 1; обр. С-1220, 1953; р. Дёсс в бассейне Улунгу; аналитик Ф. Л. Старосельская) находится в эндоморфно измененных гранит-пегматитах, образует бледнозеленые крупночешуйчатые кристаллы; никаких включений или вростков (например, альбита) не содержит. Иммерсионным методом определено, что $N_g = 1,595 \pm 0,002$; $N_p = 1,555 \pm 0,002$; оптически отрицательный, $2V = 0^\circ$ до $5-6^\circ$.

Натровый флогопит (анализ 2; обр. С-199, 1952; ручей Медвежий в бассейне Леглиера; аналитик В. Ф. Смачная) светлозеленый крупнопластинчатый (до 4 см в поперечнике), образует кристаллические «стопки» в тесной ассоциации с крупными монокристаллами бледнозеленого диопсида и магнетита; найден в гнездообразных полостях, расположенных вдоль тончайших (закрытых уже) трещин среди тонкозернистой диопсид-магнетитовой породы.

Натровый феррофлогопит (анализ 3; обр. С-328, 1952; ручей Медвежий; аналитик Ф. Л. Старосельская) мелкочешуйчатый, темнокоричневый; образовался он в зоне серого пироксено-плаггиоклазового парагенезиса и темнозеленого амфиболита, очевидно за счет слабощелочной роговой обманки — под влиянием близких и очень интенсивных интрузий розового аляскитового гранита. С внедрением последнего здесь же связано развитие изометрически-мелкозернистого черного блестящего андрадита. Натровый феррофлогопит сильно плеохроичен: N_g — темный коричневатобурый, N_p — светлокоричневый; $N_m \leq N_g = 1,630 \pm 0,002$; $N_p = 1,588 \pm 0,002$; $2V = -(2^\circ - 4^\circ)$.

Натровый алюмобиотит (анализ 4; обр. С-329, 1952; ручей Медвежий; аналитик Ф. Л. Старосельская) находится вблизи описанного выше натрового феррофлогопита, но непосредственно с ним не связан и резко отличается от него своей светлой зеленой окраской; минерал — мелкочешуйчатый (до 0,5 см в поперечнике), в шлифах слабо плеохроирует и окрашен в бледнозеленоватый цвет; $N_g = 1,602 \pm 0,002$; $N_p = 1,564 \pm 0,002$; минерал одноосный или почти одноосный, оптически (—).

Возникает вопрос об изоморфизме в группе «К» и о положении Na (и отчасти Ca) в структуре слюд.

А. К. Болдырев (²) отмечал, что ионы К (надо полагать, что здесь имелись в виду вообще щелочные ионы $K + Na$) «повидимому, могут замещать частично даже Al в мусковите и соответственно Mg в флогопите», т. е. он допускал вхождение ионов из группы калия в октаэдрические структурные слои.

Н. В. Белов (¹) считает, что более обоснованно рассматривать поло-

жение К в структуре слюд не между двумя соседними трехслойными талько(пирофиллит)-подобными пакетами (координация 12), а внутри только одного пакета, когда К «опускается» внутрь ячейки кремнекислородного гексагона, полученного от расправления дитригона (в первоначальной идеальной схеме); «К» является членом одного пакета, а его координация 6 (или 7, за счет ОН, F).

При этом слишком большое расстояние К—О, равное в прежней схеме 3,12 Å, снижается до нормального, как и между О—О, а спайность по новой структурной схеме резко возрастает, что соответствует действительности. «Попадание двух атомов К и в верхний и в нижний карманы пакетов вряд ли возможно», но мы в этом уточненном положении К в структуре слюд видим дополнительный фонд мест для крупных катионов, в том числе для Na, особенно в условиях повышенных температур, когда и замещения $Al_{IV} \rightarrow Si$ в тетраэдрах происходят наиболее широко.

А. И. Гинзбург⁽⁴⁾, пересчитав имеющиеся анализы лепидолитов, получил количество катионов «К» в большинстве случаев больше единицы и высказал предположение, что «Na может не только замещать К, но и в незначительных количествах замещать Li и совместно с ним входить в группу с координационным числом 6», как это (замещение натрием лития) имеет место в литиевых магнезиально-железистых фосфатах — амблигоните, трифиллине и др.

Известно, что для многих пар химических элементов, в том числе и для К—Na, при высоких температурах пределы изоморфизма, особенно в крупночешуйчатых решетках, существенно расширяются (калиевые и натровые полевые шпаты, нефелины с отношением $Na : K = 63 : 37$ ⁽¹⁰⁾, лейциты с $Na : K = 15 : 85$ ⁽⁹⁾).

Вопреки требованию равных или близких объемов для взаимозамещающихся ионов, экспериментально и геологически^(3, 5) доказан также изоморфизм при повышенных температурах для Ca и Mg (энстатит — диопсид, искусственные магнезиально-кальциевые амфиболы и др.), хотя ионные радиусы Ca и Mg (как и у К—Na) существенно (на 35—36%) отличаются один от другого.

Таким образом, при особых термодинамических условиях (главным образом, при повышенной температуре, что имеет место и в описанных нами четырех случаях) замещение натрием калия в решетке слюд и суммарное замещение калием и натрием октаэдрических позиций в ячейках кремнекислородных гексагонов может существенно усиливаться. В этих же условиях может, повидимому, иметь место и изоморфное замещение натрием магния в октаэдрических слоях слюдяных решеток, так как (см. выше) Mg способен замещаться кальцием, а последний, как известно, широко изоморфен с натрием; подобно литию, натрий в октаэдры магнезиально-железистых слюд может войти путем, например, гетеровалентной замены 2 Mg на $NaAl$. Для ряда природных слюд подобное вхождение натрия (и кальция) в октаэдрические ($Mg_3 - Al_2$)-структурные слои необходимо, если принимать, что сумма ионов $K + Na + Rb + Cs$ (при $Si + Al_{IV} = 4$) не должна превышать единицы.

Поступило
5 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, Мин. сборник, Львов, в. 5, 18 (1951). ² А. К. Болдырев, Сборн. Слюды СССР, 1937, стр. 33. ³ В. И. Вернадский, С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, 1937. ⁴ А. И. Гинзбург, С. И. Берхин, Тр. Мин. музея, в. 5, 90 (1953). ⁵ Д. П. Григорьев, Вopr. минер., геохимии и петр., 1946, стр. 52. ⁶ Д. П. Сердюченко, ДАН, 59, № 3 (1948). ⁷ Д. П. Сердюченко, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 135 (1953). ⁸ В. С. Соболев, Введение в минералогии силикатов, 1949. ⁹ П. Н. Чирвинский, Изв. Дон. Политехн. инст., 11 (1928). ¹⁰ N. L. Bowen, R. B. Ellestad, Amer. Miner., 21, 363 (1936). ¹¹ A. F. Hallimond, Miner. Mag., 20, 305 (1925); 21, 25, 195 (1926). ¹² A. N. Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 1951.