Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

Г. И. ВЕРЕС, Т. Б. МЕРЕНКОВА и И. А. ОСТРОВСКИЙ

ИСКУССТВЕННАЯ ЧИСТО ЖЕЛЕЗИСТАЯ ГИДРОКСИЛЬНАЯ СЛЮДА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 IX 1954)

Калиевая железистая гидроксильная слюда, не содержащая глинозема, была нами получена в автоклаве при высоком давлении и температуре при неудачных попытках синтеза калиевого гидроксильного амфибола. Синтез доказывает возможность полного замещения алюминия в структуре слюды через трехвалентное железо и оттеняет

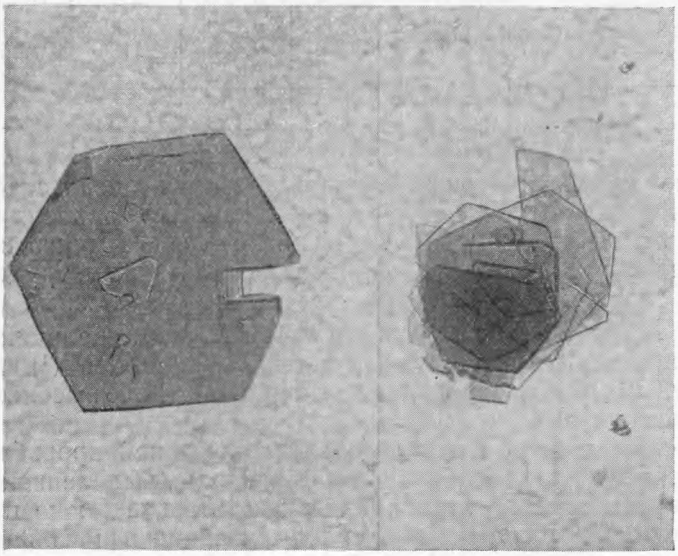


Рис. 1. Листочки искусственной слюды в иммерсии. При одном николе. × 290

различие в поведении калия и натрия: в аналогичных условиях из натриевых составов образуется амфибол, а из калиевых — слюда.

Слюда эта кристаллизовалась плохо, даже при длительной выдержке. В особенности микрокристаллический материал возникал при процессах без участия жидкой фазы. Относительно лучшие кристаллики получались из шихты состава $K_2O \cdot FeO \cdot 2SiO_2 \cdot n\,H_2O$. Шихта эта после нагревания при 580—590° в течение нескольких часов в автоклаве под давлением водяного пара (с примесью водорода) около 750 кГ / см² при быстром охлаждении образует на дне тигля пластичное зеленоватое стекло, усеянное чешуйками слюды. Над стеклом в тигле — темнокоричневая кашеобразная масса, представляющая взвесь мельчайших чешуек и сростков слюды в растворе. Возможно, что

эта масса — результат гидратации стекла при охлаждении: стекло очень легко растворяется в воде (и освобождает заключающиеся в нем чешуйки).

Слюда образует тонкие шестигранные таблички с совершенной спайностью размером около 0,1 мм (и выше), ограниченные, кроме призматических и пинакоидальных, еще, повидимому, узкими косыми гранями. Микрофотография листочков слюды, выделенных из стекла пробы № 583, приводится на рис. 1. В некоторых случаях наблюдались скелетные формы шестилучевых звездочек.

Макроскопически агрегаты слюды окрашены в темнокоричневый, почти черный цвет. Под микроскопом в иммерсии обращает на себя внимание необычный и сильный плеохроизм слюды по схеме $N_p \gg N_g$. Окраска по N_p — густая красновато-коричневая, а по N_g — зеленовато-буроватая.

Таблица 1

Окислы	Вес. %	Молек. колич.	Атомн. колич. кислорода	Число атомов кислорода (на 12)	Атомн. колич. катионов	Число атомов катионов
SiO_2	33,20	0,553	1,106	5,94	0,553	2,97
Fe_2O_3	16,06	0,100	0,300	1,61	0,200	1,07
FeO	36,60	0,509	0,509	2,73	0,509	2,73
K_2O	8,56	0,089	0,089	0,48	0,178	0,96
H_2O^+	4,17	0,232	0,232	1,24	0,464	2,48
Сумма . .	98,59	—	2,236	12,00	—	—

Судя по коноскопической фигуре, минерал очень слабо двуосен (почти одноосен), отрицателен, причем ось N_p перпендикулярна к плоскости листочков, а оси N_g и N_m располагаются в ней. Светопреломление в иммерсии определяется с известным трудом в связи с частыми ложными эффектами на краях ограненных табличек. Получено: $N_g = 1{,}733 \pm 0{,}007$ и $N_p \cong 1{,}701 \pm$. Эти величины существенно выше тех, которые приводятся Винчеллом [1] для аннита (1,690 и 1,630), что обусловливается исключительно высоким содержанием окислов железа.

Анализ слюды из пробы № 584 был по нашей просьбе выполнен П. Н. Ниссенбаум в небольшой навеске слюды, выделенной из стекла. Ввиду малости пробы гигроскопическая влага, а также присутствовавшие в небольшом количестве окислы кальция и магния (засорение реактивов) отдельно не определялись. Анализ и его пересчет приведены в табл. 1.

Формула:

$$K_{0,96}\,Fe^{\cdot\cdot}_{2.73}\,(OH)_{2,48}\,[Fe^{\cdot\cdot\cdot}_{2,07}\,Si_{2,97}]\,O_{9\,52}.$$

Сопоставляя формулу нашей слюды (табл. 1) с теоретической [2]: $KF^{\cdot\cdot}_3\,(OH)_2\,[Fe^{\cdot\cdot\cdot}\,Si_3]\,O_{10}$, можно усмотреть между ними полное сходство. Имеющиеся отличия легко могут быть объяснены. Так, низкое значение коэффициента при двувалентном железе, повидимому, связано с наличием некоторого количества окислов кальция и магния, не учтенных анализом (ср. сумму 98,59%). Повышенная величина коэффициента при гидроксиле, вероятно, обусловлена присутствием гигроскопической влаги. В остальном схождение коэффициентов превосходное.

Рентгенограмма слюды пробы № 584 была любезно снята и вычислена Н. Н. Слудской. Результаты приведены в табл. 2 вместе с данными для природного биотита [3].

Видно, что порошкограммы искусственной слюды и природного биотита обнаруживают большое сходство. Имеются и отличия, обусловливаемые, повидимому, искажением решетки при замещении алюминия через трехвалентное железо. Соответствующие линии на рентгенограммах искусственной слюды и природного биотита несколько отличаются по положению. Кроме того, неодинакова интенсивность отражения (относительная!) для многих линий.

Таблица 2

Fe-излучение; $2R = 57{,}9$

Искусственная слюда		Природный биотит (по определителю)		Искусственная слюда		Природный биотит (по определителю)	
I	d_α	I	d_α	I	d_α	I	d_α
4	4,63	—	—	1	**1,946**	0,5	**1,999**
6	3,72	—	—			—	—
9	**3,39**	7	**3,374**	1	1,883		
4	**3,20**	1	**3,164**	1	1,734	—	—
7	**2,97**	1	**2,934**	7	1,712	3	1,680
—	—	1	2,702	8	1,576	3	1,532
10	**2,69**	10	**2,635**	2	1,558	2	1,524
—	—	2	2,613	1	**1,507**	0,5	**1,514**
2	**2,55**	2	**2,528**		—	0,5	1,489
3	**2,48**	1	**2,433**	1	1,426	0,5	1,447
5	2,32			6	**1,386**	4	**1,372**
				6	1,360	—	—
7	**2,21**	2	**2,176**	5	1,330	—	—
6	**2,03**	5	**2,022**				

Представлялось интересным получить хотя бы предварительную характеристику PT-области устойчивости искусственной слюды. Для этого смесь $K_2O \cdot 6FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 6SiO_2$, отвечающая составу безводной части слюды, была подвергнута в автоклаве длительному нагреванию при разных температурах под давлением водяного пара около 1200 атм.

Оказалось, что в пробах, находившихся 28 час. при температуре 740°, господствующей фазой была железистая слюда в форме исключительно мелких (1μ) неправильных чешуек, с характерным, однако, плеохроизмом. По внешнему виду пробы представляли очень рыхлую, темнокоричневую массу (проба № 614). Плавления не было.

Такая микрокристаллическая слюда была по нашей просьбе подвергнута А. И. Цветковым термоаналитическому исследованию. На термограмме обнаруживается экзотермическая реакция при 460—580° (окисление железа) и следующие друг за другом эндо- и экзотермическая реакции (выделение воды) при 930—955°. Обе реакции отвечают тому, что имеет место в природных биотитах, с той разницей, что эти реакции в природной слюде протекают при чуть более высоких температурах.

В тех случаях, когда проба (№ 618) выдерживалась столь же долго при 790°, конечный продукт после закалки представлял твердый пористый стекловидный сплав, совершенно лишенный слюды и состоявший из зеленоватого стекла с большим количеством идиоморфных кристалликов фаялита и с массою скоплений мельчайших рудных зернышек, повидимому, магнетита.

Из этого можно заключить, что железистая слюда плавится с разложением, выделяя фаялит и, повидимому, магнетит. Непосредствен-

ная кристаллизация слюды из расплава оказалась возможной лишь в случае исходной шихты, гораздо более богатой окисью калия и кремне-кислотой (см. выше, проба № 583).

Подводя итоги, можно заключить, что описываемый новый искусственный минерал является настоящей гидроксильной слюдой, в которой глинозем полностью замещен окисью железа (в четверной координации).

Надлежит считать твердо установленным факт инконгруентного плавления искусственной железистой слюды с выделением фаялита и, повидимому, магнетита.

Верхний температурный предел стабильности синтезированной слюды (при давлении водяного пара около 1200 атм.) лежит при $765° \pm 25°$, т. е. приблизительно на 100° выше, чем соответствующий предел для мусковита ([4]), и на 300° ниже границы стабильности флогопита ([5]) при том же давлении.

Поступило
23 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Винчелл, Оптическая минералогия, 1949. [2] Э. Шибольд, Сборн. Основные идеи геохимии, в. 3, 1937. [3] А. К. Болдырев, В. И. Михеев, Г. А. Ковалев, В. Н. Дубинина, Зап. Лен. горн. инст., **11**, в. 2 (1938). [4] H. Yoder, H. Eugster, Bull. Geol. Soc. Am., **64**, No. 12, 2, 1496 (1953). [5] E. Eugster, H. Yoder, ibid., **64**, No. 12, 2, 1418 (1953).