

УДК 553.31:550.8.014

ТЕТРАФЕРРИБИОТИТ – ПРОДУКТ ТЕРМАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕЛАДОНИТА (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

К.А. Савко*, В.И. Фонарев**, А.Н. Конилов**, А.Г. Чигарев*, С.М. Пилюгин*

*Воронежский государственный университет

**Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

В результате экспериментов по термальному разложению безглиноземистой диоктаэдрической слюды – селадонита при температурах 650 °С и 750 °С (буфер NiNiO) была синтезирована триоктаэдрическая безглиноземистая слюда – тетраферрибиотит – по составу очень близкая к природному тетраферрибиотиту из железистых кварцитов Михайловского месторождения КМА. Таким образом, селадонит при нагревании с кварцем и магнетитом разлагается не на железистый калиевый полевой шпат и грюнерит (ортопироксен), как предполагалось до эксперимента, а с образованием безглиноземистого железистого биотита, который является его более высокотемпературным эквивалентом.

Введение

Обогащенные щелочами породы железо-кремнистых формаций (ЖКФ) часто встречаются в докембрийских железорудных бассейнах и являются важной составляющей их геологического строения. Они выделены нами в самостоятельный субщелочной тип ЖКФ. Породы этого типа особенно широко распространены в палеопротерозойских бассейнах Хамерсли (Зап. Австралия), Трансвааль (ЮАР) и Курской магнитной аномалии (КМА). По сравнению с «нормальными» ЖКФ фазовые равновесия в обогащенных щелочами железистых кварцитах практически не изучены, так как в их составе ведущую роль играют рибекит, эгирин, а также ряд редких слоистых силикатов – селадонит, тетраферрибиотит, ферришамозит.

В настоящее время неизвестны минералы, являющиеся низкотемпературными эквивалентами калиевых безглиноземистых слюд, поскольку глинистые минералы типа глауконита, нонтронита содержат глинозем. Также неясно, какие минералы и (или) минеральные парагенезисы образуются при их термальном разложении, так как в природе пока неизвестны калиевые пироксены или калиевые безглиноземистые амфиболы, чисто железистые калиевые полевые шпаты.

Цель настоящей работы – экспериментально исследовать физико-химические параметры высокотемпературного разложения селадонита в безглиноземистой системе и идентифицировать продукты его распада. Эти данные необходимы для построения петрогенетических сеток для «субщелочных» железистых кварцитов.

Характеристика природных селадонитов из палеопротерозойской железо-кремнистой формации КМА

В породах железисто-кремнистой формации ряда железорудных месторождений КМА (Михайловское, Новоялтинское, Шемраевское) широко распространены

на зеленая слюда, отвечающая по составу селадониту с формулой $KFe^{3+}(Mg, Fe^{2+})_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ [1-3].

Впервые зеленые диоктаэдрические слюды в железистых кварцитах КМА были исследованы в 50-60-е годы [4-6]. Е.Н. Судовикова [5] в 1956 г. описала зеленую слюду железорудной толщи КМА, которая встречена в ассоциации с эгирином и щелочным амфиболом. В результате макро- и микроскопических исследований она отнесла эту слюду к ряду флогопит-лепидомелан. Позднее М. Фостер [6] пришла к выводу, что зеленая слюда из железистых кварцитов КМА не является триоктаэдрической, так как ее кристаллохимическая формула оказалась близка к формуле диоктаэдрической калиевой слюды – селадониту.

Селадонит представлен чешуйками изумрудно-зеленого цвета размером от десятых долей до 1,5-2 мм, количество которых может достигать 30-40 модальных % [1-3]. Он находится в тесных сростаниях с рибекитом, причем в магнетитовых прослоях размеры их кристаллов крупнее (пластинки, таблички), чем в кварцевых. Сростания селадонита и рибекита могут образовывать каймы вокруг крупных зерен карбонатов, отделяя их от гранобластового кварцевого агрегата. Отмечаются псевдоморфозы рибекита по селадониту, или очень мелкие иголки («зародыши») рибекита находятся между зернами магнетита и селадонита. Часто чешуйки селадонита развиваются по карбонату. Между карбонатными доменами и кварцевой матрицей развиваются магнетит-селадонитовые сростания.

По составу природные селадониты из железистых кварцитов очень низкоглиноземистые, относительно железистые ($X_{Fe} = 0,27-0,41$) (табл. 1) и приближаются к ферроселадониту в изоморфной серии селадонит – ферроселадонит (рис. 1).

Методика исследований

Образец 166р/100 железистого кварцита с селадонитом (в количестве 25 мод. %) отобран из керна сква-

Таблица 1

Составы селадонитов из железистых кварцитов Михайловского железорудного месторождения

Образец	466-р/131,0		469-р/254,0		460-р/86			МК-1	
	2	3	1	3	1	2	3	1	2
SiO ₂	50,49	50,85	51,58	51,15	50,79	50,97	50,72	51,09	51,72
TiO ₂	0,01	0,01	-	-	0,01	-	0,01	0,01	-
Al ₂ O ₃	0,49	0,35	0,49	0,12	0,54	0,84	1,35	0,12	0,49
FeO	26,15	26,07	25,80	26,01	25,67	26,73	26,32	26,67	25,68
MnO	-	-	-	0,01	0,02	0,01	-	0,02	0,01
MgO	4,80	4,90	4,68	4,59	5,02	4,54	4,34	4,62	4,58
CaO	0,05	0,01	-	-	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
Na ₂ O	0,05	0,04	-	0,06	-	0,02	0,02	-	0,02
K ₂ O	10,66	10,35	10,64	10,24	10,54	10,90	10,82	10,80	10,84
Сумма	92,70	92,58	93,19	92,18	92,60	94,03	93,59	93,34	93,36
110									
Si	3,77	3,80	3,83	3,85	3,79	3,76	3,75	3,80	3,83
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ^{VI}	0,04	0,03	0,04	0,01	0,05	0,07	0,12	0,01	0,04
Fe ³⁺	1,44	1,36	1,30	1,28	1,37	1,44	1,40	1,42	1,32
Fe ²⁺	0,19	0,27	0,30	0,35	0,22	0,20	0,23	0,24	0,27
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	0,53	0,55	0,52	0,51	0,56	0,50	0,48	0,51	0,51
Ca	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na	0,01	0,01	-	0,01	-	-	-	-	-
K	1,01	0,99	1,01	0,98	1,00	1,02	1,02	1,02	1,02
X _{Fe}	0,27	0,33	0,37	0,41	0,29	0,29	0,32	0,32	0,35

жины 166-Р, пробуренной в контуре Михайловского карьера (хим. состав селадонита приведен в табл. 1). Образец был предварительно раздроблен в чугунной ступке. Полученный после дробления порошок был просеян через сита (диаметром 0,316; 0,2; 0,15; 0,1 мм). Из фракции 0,316 и 0,2 мм сначала выделили электромагнитную фракцию, а потом под бинокляром из нее выделили 100 мг селадонита, который и послужил основой для приготовления препаратов для опытов. Остальные компоненты, добавленные в исходную смесь (кварц, магнетит, санидин и грюнерит), – синтетические для чистоты опытов. Санидин и грюнерит (с X_{Fe}=70) были добавлены в исходную смесь в качестве затравки для железистого калиевого полевого шпата и ортопироксена (грюнерит) соответственно.

Смесь была тщательно перемешана и истерта в порошок в агатовой ступке в спиртовом растворе, после чего поделена на две равные части. Каждую часть поместили в отдельную платиновую ампулу. В ампулы была добавлена дистиллированная вода, количество которой соответствовало рассчитанному из предполагаемой реакции. Платиновые ампулы заварили и погрузили их в золотые ампулы большего диаметра (рис. 2). Между золотой и платиновой ампулами для задания окислительно-восстановительных условий в качестве буфера использовался порошок NiNiO.

Количества исходных компонентов были рассчитаны исходя из коэффициентов предполагаемой реакции: Sld+Qtz+Mag = Fe-Kfs+Gru(Hyp)+H₂O и молекулярных весов компонентов Fe, Si, O, K, Mg. В соответствии с расчетным количеством вещества: Sld–84 мг, Qtz–21,6 мг, Mag–19,1 мг, San–19,9мг, Cum–15,16 мг. Ампулы были взвешены, запаяны и помещены в установку УВД-10000 в Институте экспериментальной минералогии РАН (г. Черноголовка Московской области). Для первого опыта поддерживались условия T=650 °C, P=3 kb, для второго опыта – T=750 °C, P=3 kb. Данные температура и давление оставались постоянными в течение 8 дней. Три недели ампулы остывали, а потом были аккуратно вскрыты. Полученное вещество было извлечено из ампул для исследований. Часть этого вещества исследовалась на рентгеновской установке Дрон-4 с целью выяснения кристаллической структуры минеральных фаз (на рис. 3 представлена рентгенограмма исходного селадонита). Другая часть была использована для

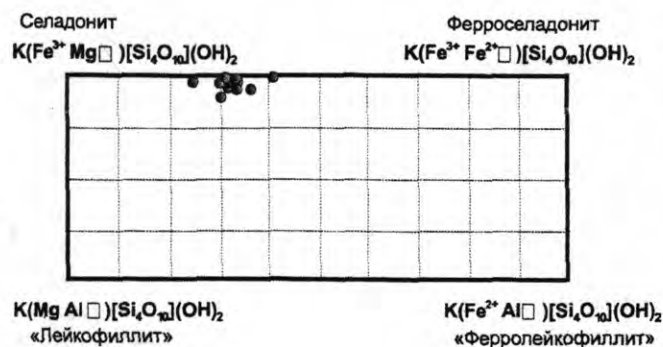


Рис. 1. Составы селадонитов из железистых кварцитов Михайловского месторождения на классификационной диаграмме

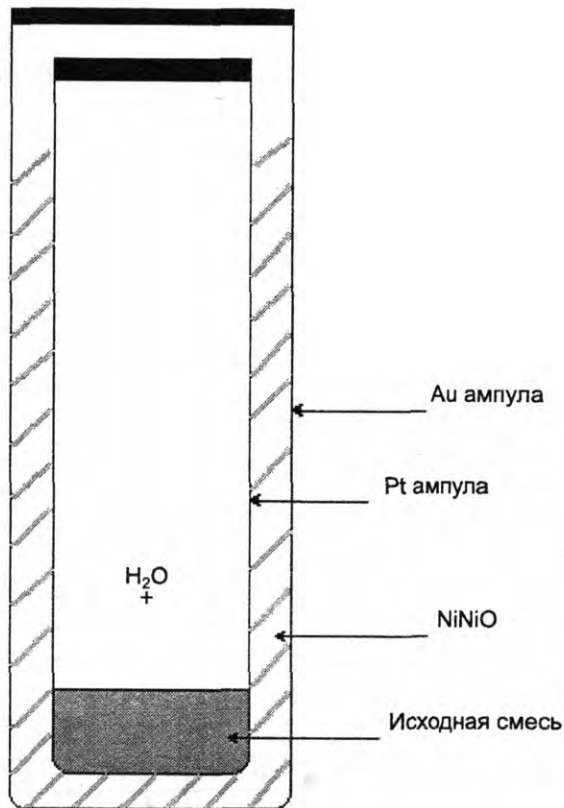


Рис. 2. Схема заполнения ампул исходной смесью, состоящей из селадонита, кварца, магнетита, грюнерита и санидина

ОБРАЗЕЦ «celadonite»
 ТИП АНОДА Co ЧИСЛО ИНТЕРВАЛОВ 1 РЕЖИМ ПОШАГОВЫЙ
 НОМЕР НАЧ. УГОЛ КОН. УГОЛ ШАГ ЭКСПОЗ. СКОРОСТЬ МАКС. ИНТ.
 1 3.000 40.000 0.010 0.15 2 646

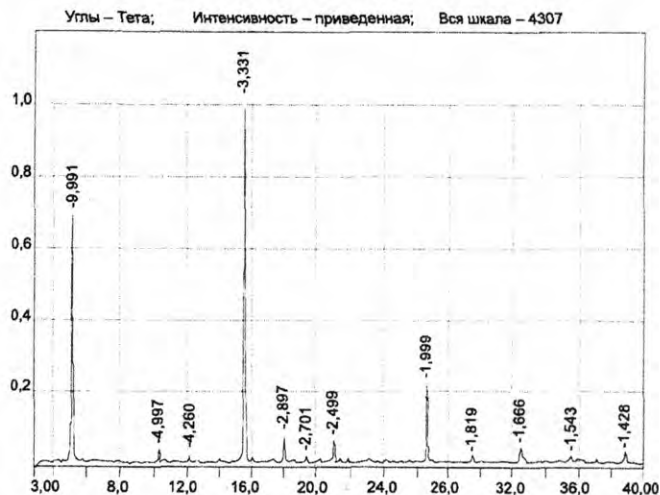


Рис. 3. Рентгенограмма исходного селадонита

приготовления препаратов с целью изучения состава и морфологии минеральных индивидов на растровом электронном микроскопе CamScan с системой энергодисперсионного количественного анализа Link (рис. 4).

Результаты опытов

После проведения эксперимента и при $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ была получена смесь, состоящая из тетраферри-

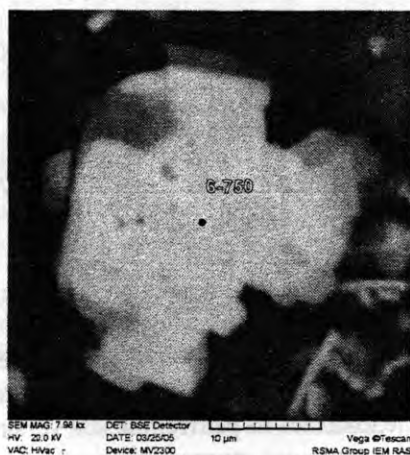
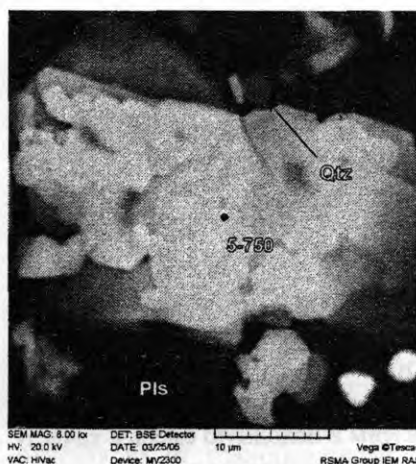


Рис. 4. Синтезированные чешуйчатые кристаллы тетраферрибиотита, номера точек микрозондовых анализов соответствуют анализам в таблице 2. Растровый электронный микроскоп CamScan

Тетраферрибиотиты из палеопротерозойской железо-кремнистой формации КМА

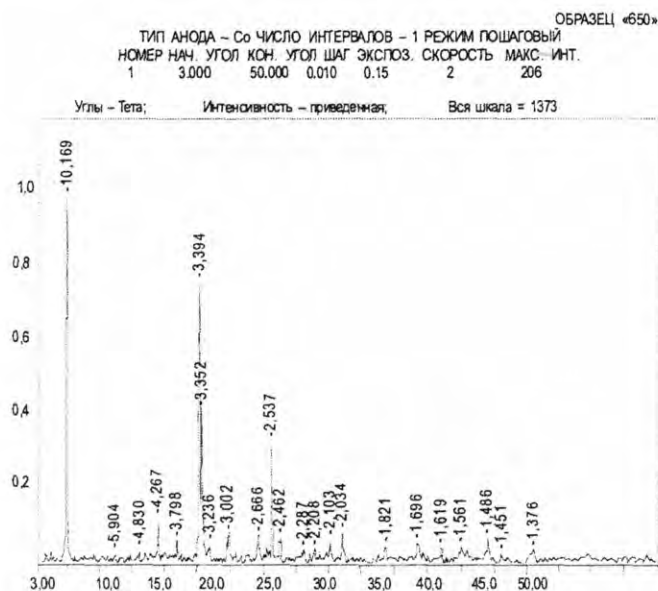


Рис. 5. Рентгенограмма тетраферрибиотита, синтезированного при 650 °С

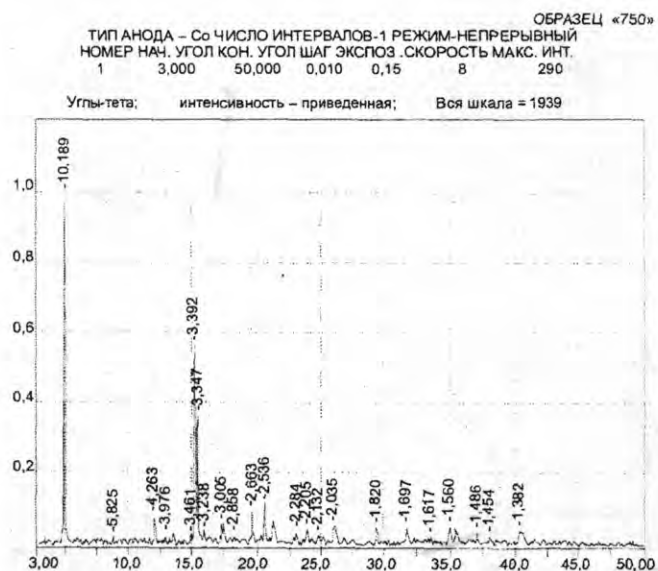


Рис. 6. Рентгенограмма тетраферрибиотита, синтезированного при 750 °С

биотита, кварца и магнетита, причем тетраферрибиотит количественно резко преобладает над остальными фазами. На рентгенограммах тетраферрибиотит дает четкие интенсивные характеристические рефлексы 10,169 Å (при 650 °С) и 10,189 Å (при 750 °С) (см. рис. 5, 6). Природные тетраферрибиотиты из железистых кварцитов бассейна Хамерсли (Зап. Австралия) характеризуются отражениями (10,159; 10,163 и 10,180 Å) [7].

По составу синтезированные тетраферрибиотиты близки к природным в Михайловском и Шемраевском месторождениях КМА, отличаясь только несколько более высокой глиноземистостью – в среднем около 3 мас. % (рис. 7). По-видимому, это обусловлено присутствием в исходной смеси санидина. Как видно из таблицы 2, кристаллохимия синтезированной слюды точно соответствует тетраферрибиотиту.

Тетраферрибиотит – довольно редко встречающаяся в природе безглиноземистая слюда, имеющая формулу $K(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3[Fe^{3+}Si_3O_{10}](OH)_2$, – впервые была установлена в 1955 году при неудачных попытках синтеза калиевого гидроксильного амфибола [8]. Один из представителей группы тетраферрибиотита – феррианнит был получен в экспериментах Д.Р. Вонса [9] в интервале температур 400-850 °С и давлений 1035-2070 бар при фугитивности кислорода между гематит-магнетитовым и железо-виуститовым буферами. Им было сделано предположение, что слюда с составом феррианнита должна быть обнаружена в железистых породах магматического генезиса. Однако позже феррианнит был описан в рибекитсодержащих породах докембрийских железистых формаций Западной Австралии [8] и Южной Африки [10]. Слюды изоморфного ряда тетраферрианнит – тетраферрифлогопит были описаны в железистой формации Курской магнитной аномалии еще в 50-60-х годах [4, 5].

Тетраферрибиотит в железистой формации Михайловского железорудного района встречается в виде мелких буровато-коричневых чешуек размером 0,2-1,0 мм приблизительно в каждом четвертом образце – в ассоциациях с магнетитом, гематитом, рибекитом, эгирином, селадонитом и карбонатом. В количественном отношении он уступает селадониту и локализован преимущественно в магнетит-гематитовых прослоях в виде рассеянных чешуек, хотя в отдельных образцах может слагать почти мономинеральные тонкие прослой с незначительной примесью селадонита и оксидов железа. Иногда тетраферрибиотит встречается в виде включений в эгирине, причем в этом случае он может отсутствовать в основной массе породы.

По составу тетраферрибиотиты железистой формации КМА менее глиноземистые (содержание $Al_2O_3 = 0,68-0,76$ мас. %) и более магниезильные ($MgO = 10,13-14,09$ мас. %) по сравнению с приводимыми в литературе анализами природных феррианнитов [7, 10], где содержание Al_2O_3 всегда выше 1,3 мас. %, обычно около 4-5 мас. %, а MgO – изменяется от 3,5 до 12,5 мас. % (рис. 7). Отношение Si/Al в тетраферрибиотите всегда на порядок больше 3,0. Наименее глиноземистые тетраферрибиотиты представлены включениями в эгирине. Таким образом, составы тетраферрибиотитов КМА наиболее близки к формуле конечного члена ряда аннит-феррианнит и сдвигаются в сторону тетраферрифлогопита в изоморфной серии тетраферрианнит-тетраферрифлогопит (рис. 7). Кроме того, обращает внимание несколько повышенное содержание марганца – до 0,66 мас. % MnO в изученных тетраферрибиотитах по сравнению с составами феррианнитов из других железистых формаций, где его количество обычно не превышает 0,1 мас. %.

Составы тетраферрибиотитов, полученных в ходе эксперимента при разложении селадонита

	Синтезированный при 650 °С							Природный из того же Михайловского м-ния	
	3-650	4-650	6-650	12-650	13-650	14-650	16-650	3291/479-21	3291/479-23
SiO ₂	42,07	42,76	43,03	40,57	39,60	38,98	39,37	37,65	36,92
Al ₂ O ₃	3,09	2,17	2,23	2,93	2,83	2,94	3,21	0,88	1,12
TiO ₂	0,07	0,07	-	-	0,04	-	-	-	-
FeO	38,53	39,59	39,42	39,75	41,47	42,29	41,18	38,43	43,70
MnO	0,14	0,17	0,18	0,26	-	0,16	0,42	0,15	0,01
MgO	7,96	7,30	7,27	7,11	6,30	6,67	6,35	10,13	4,45
CaO	0,07	0,11	-	-	-	0,12	0,19	0,20	0,02
Na ₂ O	0,95	0,64	0,46	0,77	0,38	-	0,80	0,15	-
K ₂ O	7,20	7,19	7,13	8,15	9,10	8,70	8,21	8,11	7,35
Сумма	100,08	100,00	99,72	99,54	99,72	99,86	99,73	95,70	93,57
Si	3,317	3,342	3,361	3,224	3,184	3,105	3,153	3,063	3,174
Al ^{IV}	0,287	0,200	0,205	0,274	0,268	0,276	0,303	0,084	0,113
Fe ³⁺	0,396	0,458	0,434	0,552	0,548	0,619	0,544	0,853	0,713
Σ	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	0,004	0,004	-	-	0,002	-	-	-	-
Fe ³⁺	-	-	-	-	-	-	-	0,037	0,016
Fe ²⁺	2,109	2,129	2,141	2,090	2,240	2,198	2,214	1,724	2,413
Mn	0,009	0,011	0,012	0,018	-	0,011	0,028	0,010	0,001
Mg	0,923	0,851	0,847	0,842	0,755	0,792	0,758	1,228	0,570
Σ	3,041	2,991	3,000	2,950	2,997	3,001	3,000	2,999	3,000
Ca	0,006	0,009	-	-	-	0,010	0,016	0,017	0,002
Na	0,143	0,097	0,070	0,119	0,059	-	0,124	0,024	-
K	0,714	0,717	0,711	0,826	0,933	0,884	0,839	0,842	0,806
Σ	0,863	0,823	0,781	0,945	0,992	0,894	0,979	0,883	0,808
X _{Fe}	0,696	0,714	0,717	0,713	0,697	0,735	0,745	0,584	0,809

Продолжение табл. 2

	Синтезированный при 650 °С						
	1-750	2-750	3-750	4-750	5-750	6-750	7-750
SiO ₂	44,20	41,89	39,59	38,22	39,91	40,00	38,66
Al ₂ O ₃	3,40	3,72	2,89	2,69	2,10	2,62	2,70
TiO ₂	0,19	0,35	0,06	0,20	0,03	-	0,08
FeO	35,56	39,38	42,12	43,45	42,13	41,72	42,35
MnO	-	-	0,10	0,12	0,18	0,06	0,07
MgO	6,92	5,58	6,23	6,31	6,52	6,82	6,44
CaO	0,06	0,18	-	0,16	0,24	0,24	0,08
Na ₂ O	0,23	1,21	-	0,05	0,06	0,26	0,20
K ₂ O	9,19	7,56	8,90	8,75	8,77	8,20	9,27
Сумма	99,75	99,87	99,89	99,95	99,94	99,92	99,85
Si	3,494	3,330	3,161	3,056	3,192	3,175	3,109
Al ^{IV}	0,317	0,349	0,272	0,254	0,198	0,245	0,256
Fe ³⁺	0,189	0,321	0,567	0,690	0,610	0,580	0,635
Σ	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	0,011	0,021	0,004	0,012	0,002	-	0,005
Fe ³⁺	-	-	-	0,016	-	-	-
Fe ²⁺	2,162	2,297	2,245	2,200	2,208	2,189	2,214
Mn	-	-	0,007	0,008	0,012	0,004	0,005
Mg	0,816	0,661	0,741	0,752	0,777	0,807	0,772
Σ	2,978	2,979	3,096	2,988	2,999	3,000	2,996
Ca	0,005	0,015	-	0,014	0,021	0,020	0,007
Na	0,035	0,187	-	0,008	0,009	0,004	0,031
K	0,927	0,767	0,906	0,893	0,895	0,830	0,951
Σ	0,967	0,969	0,906	0,915	0,925	0,854	0,989
X _{Fe}	0,726	0,771	0,752	0,745	0,740	0,731	0,742

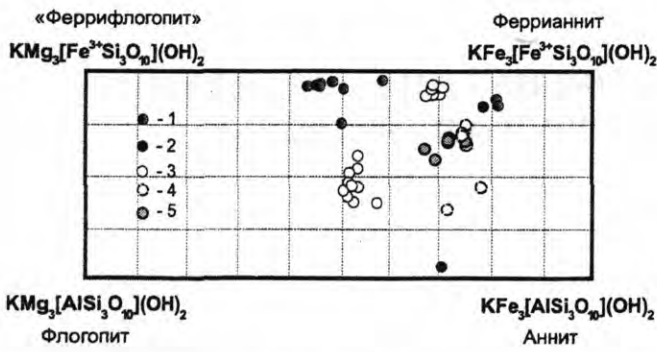


Рис. 7. Составы тетраферрибиотитов на классификационной диаграмме:

1 — из железистых кварцитов Михайловского месторождения; 2 — из железистой формации Пенж (ЮАР); 3 — из железистой формации Дэйлс Жорж (Западная Австралия); 4 — синтезированный при 650°; 5 — синтезированный при 750°

Выводы

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы. При проведении опытов диоктаэдрическая железистая безглиноземистая слюда селадонит при температурах 650 °С была полностью разложена с образованием триоктаэдрической железистой слюды — тетраферрибиотита. Таким образом, селадонит при нагревании с кварцем и магнетитом разлагается не на железистый калиевый полевой шпат и грюнерит (ортопироксен), как предполагалось нами до эксперимента, а с образованием безглиноземистого железистого биотита, который является его более высокотемпературным эквивалентом. Следовательно, можно полагать, что в среднетемпературных условиях в железистых кварцитах будет устойчив тетраферрибиотит, по крайней мере, до 750 °С при 3 кбар (NiNiO — буфер). По составу синтезированный тетраферрибиотит очень близок к природным тетраферрибиотитам, входящим в состав железистых кварцитов палеопротерозойской ЖКФ КМА, отличаясь только несколько повышенными содержаниями Al_2O_3 .

Дальнейшие исследования целесообразно провести при более низких температурах для определения температурной границы перехода селадонит — тетраферрибиотит, и при более высоких температурах для определения условий и продуктов разложения тетраферрибиотита.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 03-05-64071, 05-05-

79096), Президента РФ (проект МД-248.2003.05), Минобразования России (№А03-2.13-3350).

ЛИТЕРАТУРА

1. Савко, К.А. Рибекит-эгирин-селадонитовые железистые кварциты Михайловского железорудного месторождения Курской магнитной аномалии: фазовые равновесия и условия метаморфизма / К.А. Савко, М.В. Поскрякова // Петрология. — 2003. — Т. 11, № 5. — С. 471-490.
2. Савко, К.А. Минералогия, фазовые равновесия и условия метаморфизма пород Новоялтинского железорудного месторождения КМА / К.А. Савко, М.В. Поскрякова // Вестн. Воронежского ун-та. Сер. Геология. — 2003. — № 2. — С. 113-130.
3. Савко, К.А. Минералогия, фазовые равновесия и условия метаморфизма пород Шемраевского железорудного месторождения Курской магнитной аномалии / К.А. Савко, М.В. Поскрякова // Вестн. Воронежского ун-та. Сер. Геология. — 2004. — № 1. — С. 68-84.
4. Илларионов, А.А. Петрография и минералогия железистых кварцитов Михайловского месторождения Курской магнитной аномалии / А.А. Илларионов. — М.: Наука, 1965. — 164 с.
5. Судовикова, Е.Н. Зеленая слюда железорудной толщи КМА / Е.Н. Судовикова // Зап. ВМО. — 1956. — Ч. 85, вып. 4. — С. 543-549.
6. Фостер, М.Д. Зеленая слюда железорудной толщи Курской магнитной аномалии / М.Д. Фостер // Зап. ВМО. 1959. — Ч. 88, вып. 6. — С. 729-730.
7. Miyano, T. Ferri-annite from the Dales George Member iron-formations, Wittenoom area, Western Australia / T. Miyano, S. Miyano // Amer. Mineral. — 1982. — V. 67. — P. 1179-1194.
8. Верес, Г.И. Искусственная чисто железистая гидроксильная слюда / Г.И. Верес, Т.Б. Меренкова, И.А. Островский // Докл. АН СССР. — 1955. — Т. 101, № 1. — С. 147-150.
9. Wones, D.R. Phase equilibria of «ferriannite», $KFe_3^{+2}Fe^{+3}Si_3O_{10}(OH)_2$ / D.R. Wones // Amer. J. Sci. — 1963. — V. 261. — P. 581-596.
10. Miyano, T. Mineralogy and petrology of the contact metamorphosed amphibole asbestos-bearing Penge iron formation, Eastern Transvaal, South Africa / T. Miyano, N. J. Beukes // J. Petrol. — 1997. — V. 38, № 5. — P. 651-676.