

## **ЖЕЛЕЗИСТЫЙ КАЛИЕВЫЙ ПОЛЕВОЙ ШПАТ — ПРОДУКТ ТЕРМАЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО 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 природного селадонита при температуре 700 °С, давлении 1 кбар и Hem-Mag буфере были синтезированы железистый санидин ( $Fe-Fsp = 0.407—0.766$  ат. ед.), тетраферрибиотит и кварц. Таким образом, железистый санидин, тетраферрибиотит и кварц образуются при термальном разложении селадонита при относительно высоких значениях  $fO_2$ . При более восстановительных условиях — на буфере NiNiO — железистый калиевый полевой шпат не образуется, и продуктами разложения селадонита являются тетраферрибиотит и кварц.

### **ВВЕДЕНИЕ**

В палеопротерозойской железисто-кремнистой формации Курской магнитной аномалии (КМА) широко распространены обогащенные щелочами и фактически не содержащие глинозема железистые кварциты, в составе которых ведущую роль играют рибекит, эгирин, а также ряд редких слоистых силикатов — селадонит, тетраферрибиотит, ферришамозит [2, 3]. Фазовые равновесия безглиноземистых калиевых слюд в высокотемпературной области в настоящее время не изучены: неизвестны ни условия, ни продукты термального разложения селадонита и тетраферрибиотита. Известная реакция  $Vt+Qtz = Opx+Kfs+H_2O$  не отвечает отсутствию  $Al_2O_3$  в составе биотита, а чисто железистые (без  $Al_2O_3$ ) калиевые полевые шпаты в природе не известны. В предыдущей статье [4] было экспериментально показано, что безглиноземистый селадонит при нагревании с кварцем и магнетитом на буфере NiNiO разлагается с образованием тетраферрибиотита. В этой серии опытов синтез железистого калиевого полевого шпата, как высокотемпературного эквивалента калиевых безглиноземистых слюд, осуществить не удалось.

В связи с этим нами был поставлен новый опыт с целью синтеза железистого калиевого полевого шпата, при термальном разложении селадонита, изменив окислительно-восстановительные условия и состав исходной смеси.

© Савко К. А., Фонарев В. И., Конилов А. Н., Чигарев А. Г., Пилюгин С. М., 2006

### **МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ**

Основой для приготовления препаратов для опытов является монофракция селадонита из обр. 466р/131. Образец 466р/131 железистого кварцита с селадонитом (в количестве 25 мод. %) отобран из керна скважины 466-Р, пробуренной в контуре карьера Михайловского железорудного месторождения. Образец был предварительно раздроблен в чугунной ступке, полученный после дробления порошок просеяли на ситах (диаметром 0,316; 0,2; 0,15; 0,1). Из фракции 0,316 и 0,2 сначала выделили электромагнитную фракцию, а потом под бинолупой из нее выделили 100 мг селадонита. Для опыта использовалось 20 мг. Состав природного селадонита приведен в табл. 1.

Смесь была тщательно перемешана и истерта в порошок в агатовой ступке в спиртовом растворе. Потом ее поместили в платиновую ампулу. В ампулу была добавлена дистиллированная вода, количество которой соответствовало физическим параметрам, рассчитанным из предполагаемой реакции (рис. 1). Платиновую ампулу заварили и погрузили в золотую ампулу большего диаметра. Для задания окислительно-восстановительных условий в качестве буфера использовался порошок гематита, который был помещен между золотой и платиновой ампулами (рис. 1). Ампула была взвешена, запаяна и помещена в установку УВД-10000. Во время опыта поддерживались условия  $T = 700$  °С,  $P = 1$  кбар. Данные температура и давление оставались постоянными в течение 4 суток. После того как ампулу достали из установки, ее закалили, а потом аккуратно вскрыли.

Таблица 1

Составы природных селадонитов и синтезированных тетраферрибиотитов

Компоненты	Обр. 466-p/131		Полученные в эксперименте при 700 °С, Нем-Mag буфер		Полученные в эксперименте при 650 °С, буфер NiNiO		Полученные в эксперименте при 750 °С, буфер NiNiO	
	Sld-2	Sld-3	Bt-16	Bt-17	Bt-3-650	Bt-6-650	Bt-5-750	Bt-6-750
SiO <sub>2</sub>	50,49	50,85	39,37	39,85	43,61	43,03	39,91	40,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,35	0,68	0,59	2,31	2,23	2,10	2,62
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,01	—	0,11	—	0,03	—
FeO	26,15	26,07	33,26	31,51	38,68	39,42	42,13	41,72
MnO	—	—	—	0,19	0,12	0,18	0,18	0,06
MgO	4,80	4,90	14,61	14,37	8,52	7,27	6,52	6,82
CaO	0,05	0,01	0,09	0,40	0,33	—	0,24	0,24
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,04	0,50	0,26	0,17	0,46	0,06	0,26
K <sub>2</sub> O	10,66	10,35	8,04	9,01	6,03	7,13	8,77	8,20
Сумма	92,70	92,58	96,56	96,18	99,88	99,72	99,94	99,92
Si	3,77	3,80	3,168	3,272	3,403	3,361	3,192	3,175
AlIV	0,04	0,03	0,064	0,056	0,212	0,205	0,198	0,245
Fe <sup>3+</sup>	0,19	0,17	0,768	0,672	0,385	0,434	0,610	0,580
Σ	4,00	4,00	4,00	4,00	4,000	4,000	4,000	4,000
Ti	—	—	0,001	—	0,006	—	0,002	—
Fe <sup>3+</sup>	1,25	1,19	0,682	0,358	0,079	—	—	—
Fe <sup>2+</sup>	0,19	0,27	0,564	0,891	2,007	2,141	2,208	2,189
Mn	—	—	—	0,013	0,008	0,012	0,012	0,004
Mg	0,53	0,55	1,753	1,737	0,970	0,847	0,777	0,807
Σ	1,97	2,01	3,00	2,999	3,070	3,000	2,999	3,000
Ca	—	—	0,008	0,034	0,027	—	0,021	0,020
Na	0,01	0,01	0,078	0,041	0,025	0,070	0,009	0,004
K	1,01	0,99	0,825	0,932	0,588	0,711	0,895	0,830
Σ	1,02	1,00	0,911	1,007	0,640	0,781	0,925	0,854
X <sub>Fe</sub>	0,27	0,33	0,243	0,339	0,696	0,717	0,740	0,731

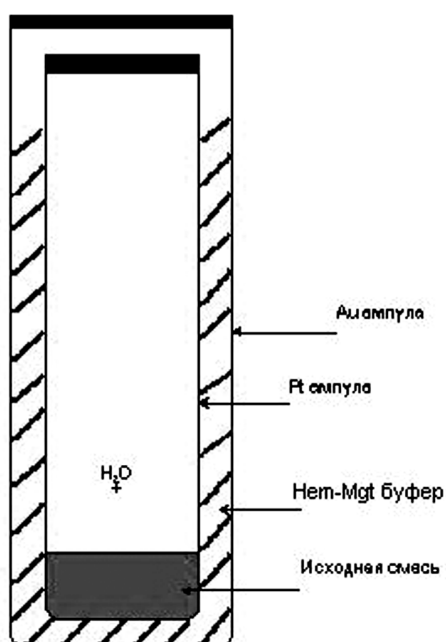


Рис. 1. Схема заполнения ампулы исходной смесью селадонита и воды

Полученное вещество было извлечено из ампулы для исследований. Часть этого вещества исследовалась на рентгеновской установке Дрон-4 с целью выяснения кристаллической структуры минеральных фаз. Другая часть была использована для приготовления препаратов для изучения состава и морфологии минеральных индивидов на растровом электронном микроскопе CamScan с системой энергодисперсионного количественного анализа Link.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После проведения эксперимента при T = 700 °С и 1 кбар (Нем-Mag буфер) была получена смесь, состоящая из железистого калиевого полевого шпата, тетраферрибиотита, кварца и магнетита (рис. 2).

Калиевый полевой шпат представлен мелкими выделениями размером 5—10 мкм (рис. 2). По составу это железистый калиевый полевой шпат, содержащий Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 10,3 до 18,7 мас. %, что соответствует 40,7—76,6 мол. % минала чисто железистого калиевого полевого шпата (табл. 2) при содер-

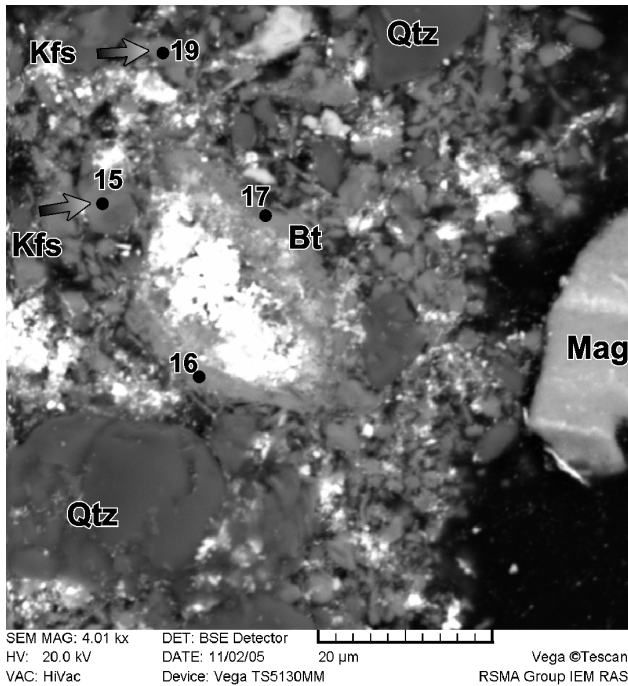


Рис. 2. Вид полученной смеси, состоящей из железистого калиевого полевого шпата, тетраферрибиотита, кварца и магнетита. Растровый электронный микроскоп CamScan. Номера точек микрозондовых анализов соответствуют анализам в таблицах 1 и 2

жаниях  $Al_2O_3$  от 3,65 до 9,61 мас. %. Количества альбитового и анортитового компонентов составляют 0,1—4,9 и 1,0—5,3 мол. % соответственно.

Рентгеноструктурное изучение калиевого полевого шпата (рис. 3) показало, что он представлен железистым санидином, для которого по полученной дифрактограмме были рассчитаны параметры ячейки, используя программу UnitCell [5, 6]:  $a_0 = 8,634$ ,  $b_0 = 13,276$ ,  $c_0 = 7,194$  Å,  $\beta = 116,79^\circ$ ,  $V = 736,2$  Å<sup>3</sup>. Эти значения близки к параметрам элементарной ячейки для структурно уточненного синтезированного низкого санидина состава  $K_{0,93}(Al_{0,75}Fe_{0,27})Si_{3,01}O_8$  [1]:  $a_0 = 8,627$ ,  $b_0 = 13,058$ ,  $c_0 = 7,209$  Å,  $\beta = 116,00^\circ$ ,  $V = 730,0$  Å<sup>3</sup>.

Синтезированный вместе с Fe-санидином тетраферрибиотит представлен вытянутыми чешуйками размером 15—20 мкм по удлинению (рис. 2). На дифрактограмме он определяется по четкому характеристическому рефлексу 10,234 Å (рис. 3). Природные тетраферрибиотиты из железистых кварцитов бассейна Хамерсли (Зап. Австралия) характеризуются отражениями (10,159; 10,163 и 10,180 Å) [7]. Полученный в эксперименте тетраферрибиотит характеризуется низкой глиноземис-

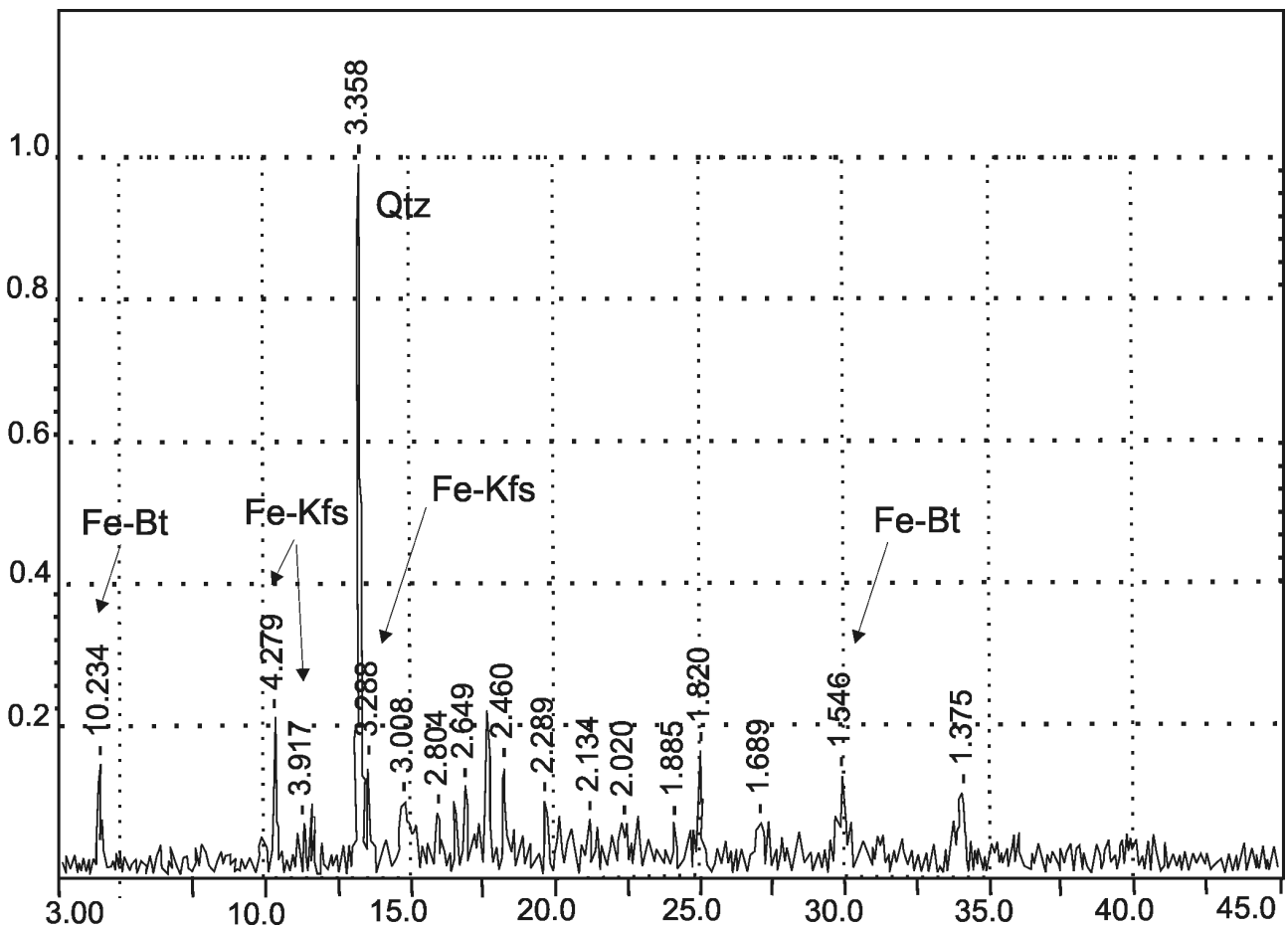
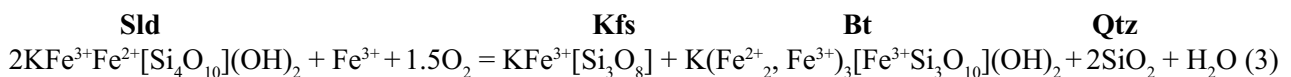
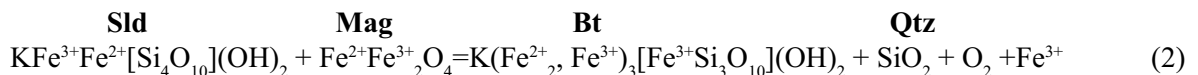
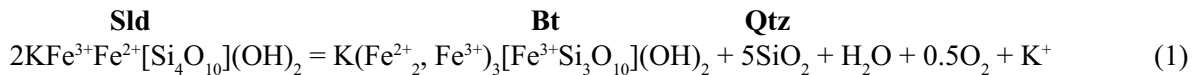


Рис. 3. Дифрактограмма синтезированных железистого санидина, тетраферрибиотита и кварца

тостью ( $Al_2O_3 = 0,59—0,68$  мас. %) и железистостью ( $0,243—0,339$  ат. ед.) за счет значительного преобладания  $Fe^{3+}$  над  $Fe^{2+}$  в своем составе (табл. 1). Тетраферрибиотиты, синтезированные при более восстановительных условиях (буфер NiNiO) значительно более железистые ( $0,696—0,740$  ат. ед.) и глиноземистые ( $Al_2O_3 = 2,10—2,62$  мас. %) (табл. 1). По составу синтезированные тетраферрибиотиты в более окислительных условиях (Нем-Маг буфер) более близки к природным в железистых кварцитах Михайловского и Шемраевского железорудных месторождениях КМА [2, 3], отличаясь более высокими содержаниями  $Fe^{3+}$  и Mg и более низкими  $Fe^{2+}$ , приближаясь к тетраферрифлогопиту (рис. 4).

Результаты экспериментов, проведенных при  $650—750$  °С и различных окислительно-восстановительных условиях — буферы NiNiO и Нем-Маг предполагают, что при меньших значениях  $fO_2$  (буфер NiNiO) при разложении селадонита образуется тетраферрибиотит и кварц [4], при более высоких (Нем-Маг буфер) — продуктами распада являются тетраферрибиотит, железистый санидин и кварц. Возможные модельные реакции в системе  $SiO_2-Fe_2O_3-FeO-K_2O-OH$  разложения селадонита для различных  $fO_2$  — (1) и (2) для буфера NiNiO и (3) для Нем-Маг буфера приведены ниже.



Реакцию (3) разложения селадонита с образованием железистого калиевого полевого шпата и тетраферрибиотита можно проиллюстрировать на диаграмме  $(Mg+Fe^{2+})-Si-(Al+Fe^{3+})$  (рис. 5).

Важно отметить, что при более окислительных условиях (Нем-Маг буфер) вместе с Fe-санидином образуется значительно более магниезильный и менее глиноземистый тетраферрибиотит, чем при более восстановительных условиях (NiNiO буфер). Кроме того, при разложении селадонита на NiNiO буфере мы не получили железистого калишпата. Различия в железистости тетраферрибиотита обусловлены тем, что при более окислительных условиях возрастает отношение  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и соответственно уменьшается  $Fe^{2+}/(Fe^{2+}+Mg)$ . Более низкая глиноземистость тетраферрибио-

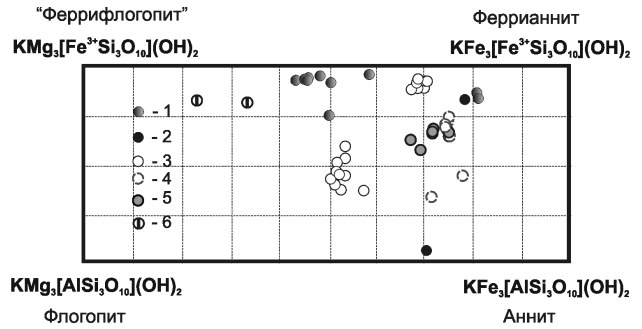


Рис. 4. Составы тетраферрибиотитов на классификационной диаграмме: 1 — из железистых кварцитов Михайловского месторождения; 2 — из железистой формации Пенж (ЮАР); 3 — из железистой формации Дэйлс Жорж (Западная Австралия); 3 — синтезированные при  $650$  °С (буфер NiNiO); синтезированные при  $750$  °С (буфер NiNiO); синтезированные при  $700$  °С (Нем-Маг буфер)

тита синтезированного на Маг-Нем буфере объясняется образованием вместе с ним железистого санидина, который содержит в своем составе от 3,6 до 9,6 мас. %  $Al_2O_3$  (табл. 2). Таким образом, то небольшое количество глинозема, присутствующее в составе селадонита, при его разложении входит в структуру образующегося железистого санидина.

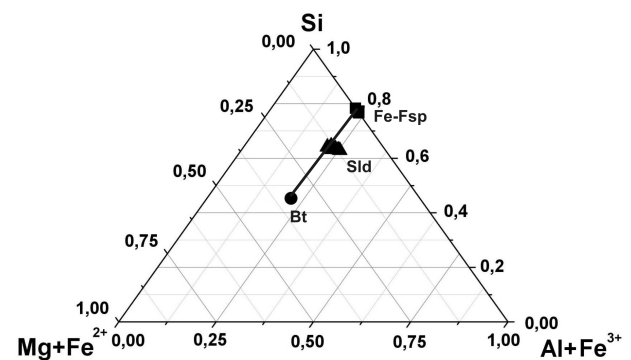


Рис. 5. Разложение селадонита с образованием железистого калиевого полевого шпата и тетраферрибиотита на диаграмме  $(Mg+Fe^{2+})-Si-(Al+Fe^{3+})$

Составы синтезированных железистых санидинов

	Kfs-1	Kfs-2	Kfs-3	Kfs-4	Kfs-5
SiO <sub>2</sub>	63,24	63,99	63,79	60,89	62,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4	5,47	9,61	3,65	6,21
TiO <sub>2</sub>	0,13	0,02	—	—	—
FeO	14,68	14,91	10,33	18,68	15,71
MnO	0,05	0,01	—	0,06	0,09
MgO	0,35	0,59	0,31	1,56	0,85
CaO	0,85	0,97	0,22	1,67	0,17
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,23	0,18	0,49	0,14
K <sub>2</sub> O	14,30	13,74	15,51	12,93	14,09
Сумма	100,01	99,99	100,00	99,94	99,97
Si	3,063	3,093	3,055	3,003	3,042
AlIV	0,365	0,312	0,542	0,212	0,355
Fe <sup>3+</sup>	0,535	0,542	0,372	0,693	0,574
∑	3,963	3,947	3,969	3,908	3,971
Ca	0,044	0,050	0,011	0,088	0,009
Na	0,001	0,022	0,017	0,047	0,013
K	0,884	0,847	0,948	0,814	0,873
∑	<b>0,929</b>	<b>0,919</b>	<b>0,976</b>	<b>0,949</b>	<b>0,894</b>
Ort	0,952	0,922	0,971	0,858	0,976
Ab	0,001	0,024	0,018	0,049	0,014
An	0,047	0,054	0,011	0,093	0,010
<b>Fe-Fsp</b>	<b>0,594</b>	<b>0,635</b>	<b>0,407</b>	<b>0,766</b>	<b>0,618</b>

Подобные результаты были получены ранее при термальном разложении синтетических селадонитов в различных окислительно-восстановительных условиях (буферы QFM, NiNiO, Mag-Нem) [8] при давлениях 1—3 кбар. Однако, как отмечают сами авторы, экспериментально полученный ими верхний предел стабильности селадонита около 410 °С не соответствует температурам разложения селадонита в природных системах. Причем они полагали, что в природных условиях селадонит разлагается при температурах значительно ниже 400 °С на границе цеолитовой и зеленосланцевой фаций. Результаты изучения условий метаморфизма пород палеопротерозойской железисто-кремнистой формации Воронежского кристаллического массива показали, что селадонит из парагенезисов в железистых кварцитах устойчив при метаморфизме выше 520 °С [2].

### ВЫВОДЫ

При проведении опыта природная диоктаэдрическая железистая безглиноземистая слюда селадонит при температуре 700 °С давлении 1 кба и Нем-Маг буфере была полностью разложена с образо-

ванием железистого санидина (Fe-Fsp = 0.407—0.766 ат. ед.) и триоктаэдрической железистой слюды — тетраферрибиотита. Таким образом, принимая во внимание ранее проведенные эксперименты при температурах 650 и 750 °С и буфере NiNiO [4] следующие выводы:

1) Железистый санидин, тетраферрибиотит и кварц образуются при термальном разложении селадонита при относительно высоких значениях  $fO_2$  — на гематит-магнетитовом буфере. При более восстановительных условиях — на буфере NiNiO — железистый калиевый полевой шпат не образуется, и продуктами разложения селадонита являются тетраферрибиотит и кварц.

2) При разложении селадонита в более окислительных условиях (Нem-Маг буфер) вместе с Fe-санидином образуется значительно более магнезиальный и менее глиноземистый тетраферрибиотит, чем при более восстановительных условиях (NiNiO буфер).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (проекты № 06-05-64088, 05-05-79096).

ЛИТЕРАТУРА

1. Надежина Т.Н., Пуцаровский Д.Ю., Тароев В.К., Таусон В.И., Бычков А.М. Кристаллическая структура ферриалюмосиликатного низкого санидина // Кристаллография. 1993. Т. 38, № 6. С. 77—82.
2. Савко К.А., Поскрякова М.В. Рибекит-эгирин-селадонитовые железистые кварциты Михайловского железорудного месторождения Курской магнитной аномалии: фазовые равновесия и условия метаморфизма // Петрология, 2003, Т. 11, № 5, С. 471—490.
3. Савко К.А., Поскрякова М.В. Минералогия, фазовые равновесия и условия метаморфизма пород Шемраевского железорудного месторождения Курской магнитной аномалии // Вестн. Воронежского ун-та, сер. геол., 2004, № 1, С. 68—84.
4. Савко К.А., Фонарев В.И., Конилов А.Н., Чигарев А.Г., Пилюгин С.М. Тетраферрибиотит — продукт термального разложения селадонита (экспериментальные данные) // Вестн. Воронежского ун-та, сер. геол., 2005, № 2, С. 60—65.
5. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a non-linear least-squares program for cell-parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. P. 84.
6. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics // Mineralogical Magazine, 1997. V. 61, P. 65—77.
7. Miyano T., Miyano S. Ferri-annite from the Dales George Member iron-formations, Wittenoom area, Western Australia // Amer. Mineral. 1982. V. 67. P. 1179—1194.
8. Wise W.S., Eugster H.P. Celadonite: synthesis, thermal stability and occurrence // Amer. Mineral. 1964. V. 49. P. 1031—1083.