

УДК 549.(07).623.5

МИНЕРАЛОГИЯ

Ю. И. ГОНЧАРОВ, И. П. ХАДЖИ, В. С. КОВАЛЕНКО

## О СЛОИСТОМ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКОМ СИЛИКАТЕ, ПОЛУЧЕННОМ ПРИ СИНТЕЗЕ ФТОРАМФИОЛА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 21 VIII 1970)

Ряд исследователей, в частности Эйттель<sup>(1)</sup> и Шелл<sup>(2)</sup>, отмечали, что при искусственном получении фторамфиола методом твердофазовых реакций в продуктах синтеза встречаются слоистые фторсиликаты, отвечающие по составу синтезируемому фторамфиолу. Эйттель описывал их под общим названием «гекториты», подразделяя на натриевые, литиевые и т. д. и отмечая способность к набуханию в воде. Он приводит для них формулу  $\text{Li}_2\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20}\text{F}_4 \cdot n \text{LiF}$ , считая, что LiF заключен между слоями силиката. Опыты проводились при температуре 1000°.

Шеллом были получены продукты синтеза, содержащие фторрихтерит с примесью фторзамещенного монтмориллонита, и слюды состава  $\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot\text{F}_2$  при температуре 1200° в запаянных платиновых ампулах. Шихта отвечала составу Na-фторрихтерита с переменным содержанием фтора.

К сожалению, и в той и в другой работе отсутствуют данные, на основе которых была проведена диагностика слоистых фторсиликатов, встречающихся в парагенезисе с фторамфиолом. И хотя Эйттель отмечал важность изучения их кристаллохимии, эти работы не получили дальнейшего развития.

При исследовании механизма образования фторрихтерита ( $\text{Na}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot\text{F}_2$ ) в системе  $\text{NaF}-\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  нами был получен слоистый фторсиликат с разбухающей структурой, диагностируемый как фтормонтмориллонит. Образование фтормонтмориллонита происходило параллельно с фторамфиолом в случае значительного избытка фтора в исходном составе.

Опыты проводились в молибденовой печи сопротивления с водородной защитной атмосферой<sup>(3)</sup>. В качестве реакционных объемов использовались железные заваренные тигли. В процессе опытов в шихту, отвечающую стехиометрическому составу Na-фторрихтерита, вводилось переменное количество фтора (от 2 до 6 ат. ед.).

На рис. 1 представлена дифрактограмма\* продукта синтеза, полученного при температуре 800°. Для исследуемой минеральной фазы характерен базальный рефлекс первого порядка 12,7 Å, который при насыщении образца глицерином увеличивается до 17,9 Å. Аналогичная картина наблюдается при насыщении водой. Полная расшифровка дифрактограммы несколько затруднена в связи с наложением амфиболовых рефлексов, отвечающих, возможно, другому слоистому силикату с  $d_{001} = 9,6 \text{ \AA}$  \*\*. Так как на дифрактограмме представлена смесь минеральных фаз, в области отражения 060 мы получаем триплет, причем наложение рефлексов смешает действительное значение межплоскостных расстояний в этом интервале. Скорее всего, фтормонтмориллониту соответствует самый интенсивный из них, 1,517 Å.

\* Рентгеновские исследования проведены на дифрактометре ДРОН-1,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр.

\*\* Присутствие в продуктах синтеза другого слоистого силиката не подтверждается данными микродифракции.

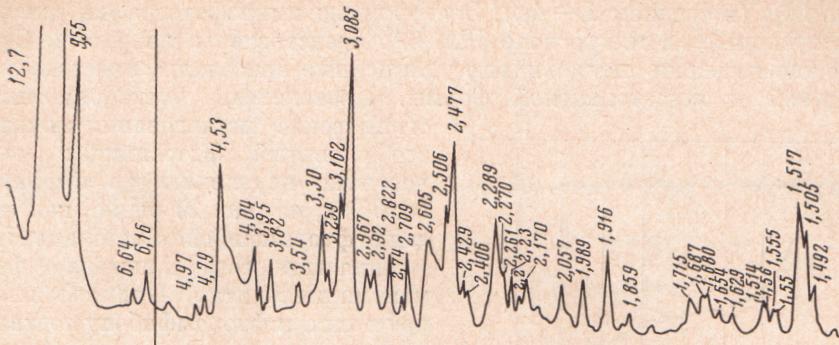


Рис. 1. Дифрактограмма продукта синтеза

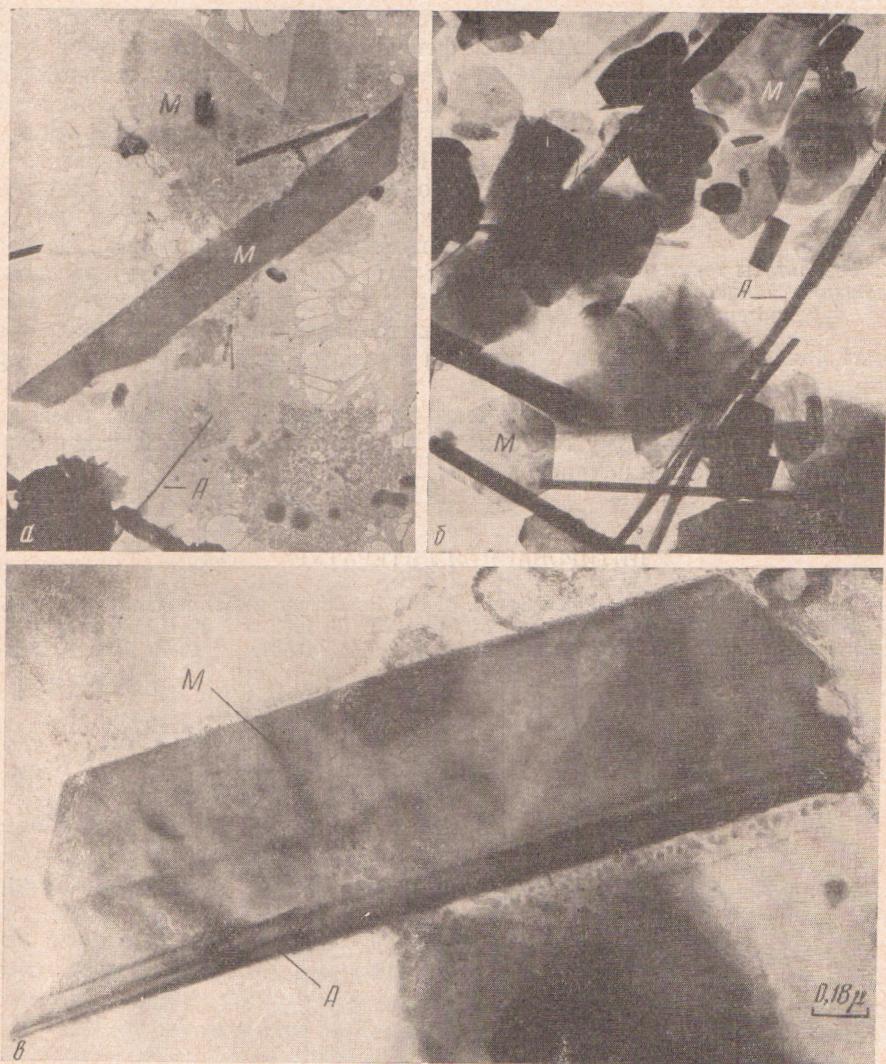


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки различных форм кристаллов. А — фторамфибол, М — фтормонтмориллонит. а — 15 470×, б — 22 490× в — 54 000×

Размер пластинчатых кристаллов в продуктах синтеза колеблется от 0,01 до 20 $\mu$  (в среднем 1—4 $\mu$ ). Электронные микрофотографии кристаллов, полученные на микроскопе JEM-6A, представлены на рис. 2. Среди них можно выделить щепковидные удлиненные кристаллы, пластиинки неправильной и гексагональной формы. Проведенные электронномикроскопические исследования показали, что слоистый фторсиликат может частично переходить во фторамфибол. Так, на рис. 2 $\varepsilon$  видно, как кристалл фторамфибала «отслаивается» от пластинчатого кристалла фторомонтмориллонита. Принадлежность кристалла к фторамфибулу подтверждается данными микродифракции.

Результаты термического дифференциального анализа и кривая потери веса при нагревании представлены на рис. 3. Эндотермические эффекты при 100 и 140° связаны с потерей влаги, адсорбированной из воздуха. Второй небольшой эндотермический эффект наблюдается при 800° и связан с потерей межслоевых ионов натрия и частично фтора, который в данном случае замещает позиции гидроксила. Эффекты при 1020 и 1080° отвечают фазовым превращениям фторомонтмориллонита. В частности, при 1020° происходит разложение слоистого силиката с образованием форстерита и ортосиликата состава  $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ .

Рис. 3. Результаты термического дифференциального анализа. Внизу — кривая потери веса

По химическому составу полученный фторомонтмориллонит, по-видимому, близок к природному гекториту (<sup>4</sup>), в котором литий в октаэдрических позициях замещен натрием.

Поступило  
18 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Eitel, Proc. of the Intern. Symp. of the Reactivity of Solids, Gotenburg, 1952.
- <sup>2</sup> N. K. Shell, Bureau of Mines. Report of Invest., 6076, 1962. <sup>3</sup> И. Н. Аникин, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. пьезооптич. мин. сырья, 4, 2, 141 (1960). <sup>4</sup> Р. Е. Грин, Минералогия глин, М., 1959.