

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 549:54

СОСТАВ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ
НОНТРОНИТОВ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2013 г. Н. А. Пальчик, Т. Н. Григорьева, Т. Н. Мороз

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск

E-mail: nadezhda@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 26.04.2012 г.

Проведены исследования состава, структуры и свойств смектитов разного генезиса методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и микрозондового анализа. Полученные результаты показали, что нонтрониты разного генезиса имеют различия по составу, свойствам, морфологии и ИК-спектроскопическим характеристикам. В зависимости от степени упорядоченности структуры и величины отрицательного заряда железо-силикатных слоев в нонтронитах сдвиг рефлекса 001 в сторону меньших углов при напитке этиленгликолем, характеризующий групп смектита, происходит по-разному. Рассчитанные значения параметров b от 9.11 до 9.14 Å справедливы для крайних членов представителей диоктаэдрических смектитов – нонтронитов.

DOI: 10.7868/S0023476113020197

ВВЕДЕНИЕ

Смектиты – сложная группа слоистых силикатов, особенностью которых является способность к внутрикристаллическому набуханию, легко образуются в широком диапазоне физико-химических и термодинамических условий. В силу лабильности своей кристаллической структуры они являются “свидетелями” самых разнообразных процессов, в том числе имеющих место в осадочной оболочке Земли [1–4]. Поверхностные реакции смектитов имеют громадное биогеохимическое и экологическое влияние в почвах, водах, используются в промышленных процессах, в клинической практике, для утилизации отходов и т.п. Нонтрониты – высокожелезистые смектиты, для которых характерно присутствие трех- и двухвалентного железа в октаэдрических позициях и трехвалентного в тетраэдрических. Их структуру можно представить как совокупность силикатных пакетов из трех слоев: центрального (Fe > Mg, Al) – октаэдрического и примыкающих к нему с двух сторон (Si > Fe, Al) – тетраэдрических, разделенных слоями, которые заполнены молекулами воды и одно- или двухвалентными обменными катионами [5, 6]. Последние очень непрочны, и число молекул воды в них способно меняться, что обуславливает структурную динамичность – расширение или сжатие решетки. Катионы, находящиеся в этих слоях, также способны замещаться другими или частично удаляться вместе с водой. В результате эти промежуточные слои по составу и строению могут значительно варьировать. Связь между силикатными слоями осуществляется с помощью прослойки гидратированных катионов –

сочетанием водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Симметрия этих минералов может быть либо моноклинной $C2/m$ или $C2$ с углом $\beta = 97^\circ$, либо триклинной $P1$ с ортогональной моделью (все углы 90°) и с параметрами для всех пространственных групп $a = 5.18$, $b = 8.98–9.2$, $c = 11–15$ Å в зависимости от условий среды кристаллизации, а также от количества воды и размера катионов, заполняющих межслоевое пространство и октаэдрические позиции [7, 8].

Нонтрониты составляют значительную долю железистых руд в современных морских, океанических и озерных осадках [9]. Они формируются при взаимодействии термальных растворов, богатых двухвалентным железом и кремнеземом, с морской водой путем прямого выпадения химического осадка на дне водоемов. При этом часть, а в более активных процессах почти все Fe^{2+} переходят в Fe^{3+} [10, 11]. Условия образования нонтронитов фиксируются особенностями химизма и структуры, в которых могут находить отражение различные стороны их генетической истории [12–14].

Цель работы – сравнительный анализ состава, структуры и свойств минералов – высокожелезистых нонтронитов, отобранных со дна Охотского моря из районов, существенно различающихся по условиям их формирования и из коры выветривания, т.е. выявление индикаторных кристаллохимических особенностей нонтронитов для разных сред и процессов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования послужили образцы минералов группы смектита, поднятых в разных районах дна Охотского моря [1, 15] и взятых из коры выветривания Салаирского кряжа (Западная Сибирь). Образцы серии Ge99-43, отобранные со склона подводного вулкана Обручева, расположенного в районе Курильской островной дуги, имели явные признаки поствулканических гидротермальных изменений. Образцы Lv40-12 взяты со склона небольшой возвышенности в центральной части моря, где явных признаков вулканической деятельности до сих пор не было установлено. Нонтронит коры выветривания (NSal) зеленоватого цвета взят для сравнительного анализа с морскими образованиями.

Определение фазового состава кристаллических веществ и структурного состояния исследуемых минералов проведено методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Уточнение генезиса широко распространенных в осадках смектитов потребовало применения таких специальных методик, как насыщение органическими жидкостями с последующей температурной обработкой. Рентгеновские исследования проводились на автоматизированном порошковом дифрактометре ДРОН-4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Дифракционные картины исходных, налитанных этиленгликолем и отожженных при 550°C образцов были отсканированы в интервале 2θ от 2° до 40° и от 60° до 62° (рефлекс 060 для определения параметра b) с шагом 0.05° , время сканирования в точке – 3 с. Выявление состояния минеральных объектов (аморфного и кристаллического), определение формы вхождения и типа “воды” в них проведены методом ИК-спектроскопии. Спектры записывались на фурье-спектрометре фирмы Бруккер VERTEX 70 FT IR в области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы для

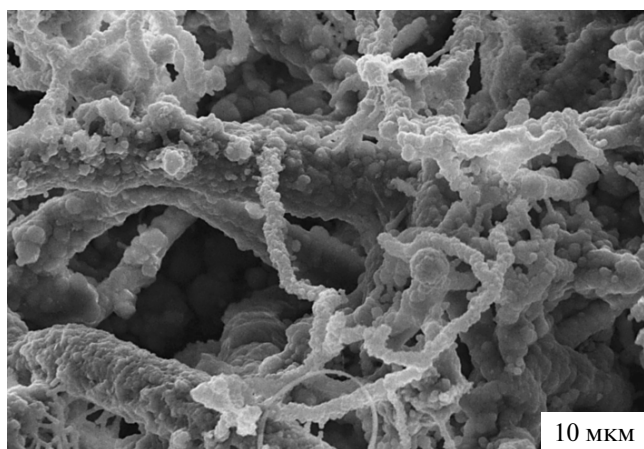


Рис. 1. Микроструктура нонтронита Lv40-12.

ИК-спектроскопии готовились методом прессования таблеток с КВг.

Текстурно-структурные особенности агрегатов и морфология кристаллов, а также химический состав определялись методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO-1430 VP с полупроводниковым детектором фирмы Simens. Микрозондовый анализ позволил получить информацию о химическом составе исследуемых образцов и о распределении входящих в них элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рыхлые образования Ge99-43 состояли из сросшихся почковидных зеленоватых образований, которые морфологически выглядят в виде шариков и нитей микронной и менее размерности (рис. 1). Образование многих осадочных пород сегодня связывают с деятельностью микробов, которые формируют породы, богатые железом, например Fe-смектиты [16, 17]. Образцы Lv43-12 представлены буровато-коричневым веществом, образующим отдельные глобулы или скрытокристаллический цемент с явно выраженной микроагрегатной поляризацией, свойственной смектитам [15].

Минералы из разных мест отбора со дна Охотского моря и коры выветривания по данным рентгенографии представлены в серии Lv40-12 нонтронитом с малыми примесями кварца, плагиоклаза (рис. 2а, кривая 1), а в Ge99-43 и NSal – преимущественно нонтронитом (рис. 2б и 2в, кривые 1). Это тонкодисперсные глинистые минералы группы смектита с содержанием железа до 30% и более (таблица), общим свойством которых является ярко выраженная способность к внутрикристаллическому набуханию.

На дифрактограммах исследуемых исходных морских образцов из-за высокой дисперсности и низкой структурной упорядоченности, которая во многом определяется величиной отрицательного заряда [8], сосредоточенного чаще в тетраэдрических сетках, наблюдаются широкие низкой интенсивности рефлекссы (рис. 2а, 2б, кривая 1). Рефлекссы нонтронита коры выветривания гораздо интенсивнее и уже, что свидетельствует о более высокой степени его кристалличности (рис. 2в, кривая 1). Значения d_{001} , зависящие от природы обменных катионов в межслоевой промежутке и степени их гидратации, у образцов Ge99-43 меняются в интервале от 11.05 до 11.95 Å, у Lv40-12 – от 12.3 до 13.0 Å, а d_{001} NSal = 13.39 Å. После налитки этиленгликолем сдвиг рефлекса d_{001} в сторону меньших углов проявляется на рентгенограммах образцов Lv40-12 до 17.67 Å, у NSal до 16.99 Å, тогда как в образцах серии Ge99-43 рефлекс d_{001} исчезает (рис. 2, кривые 2), что застави-

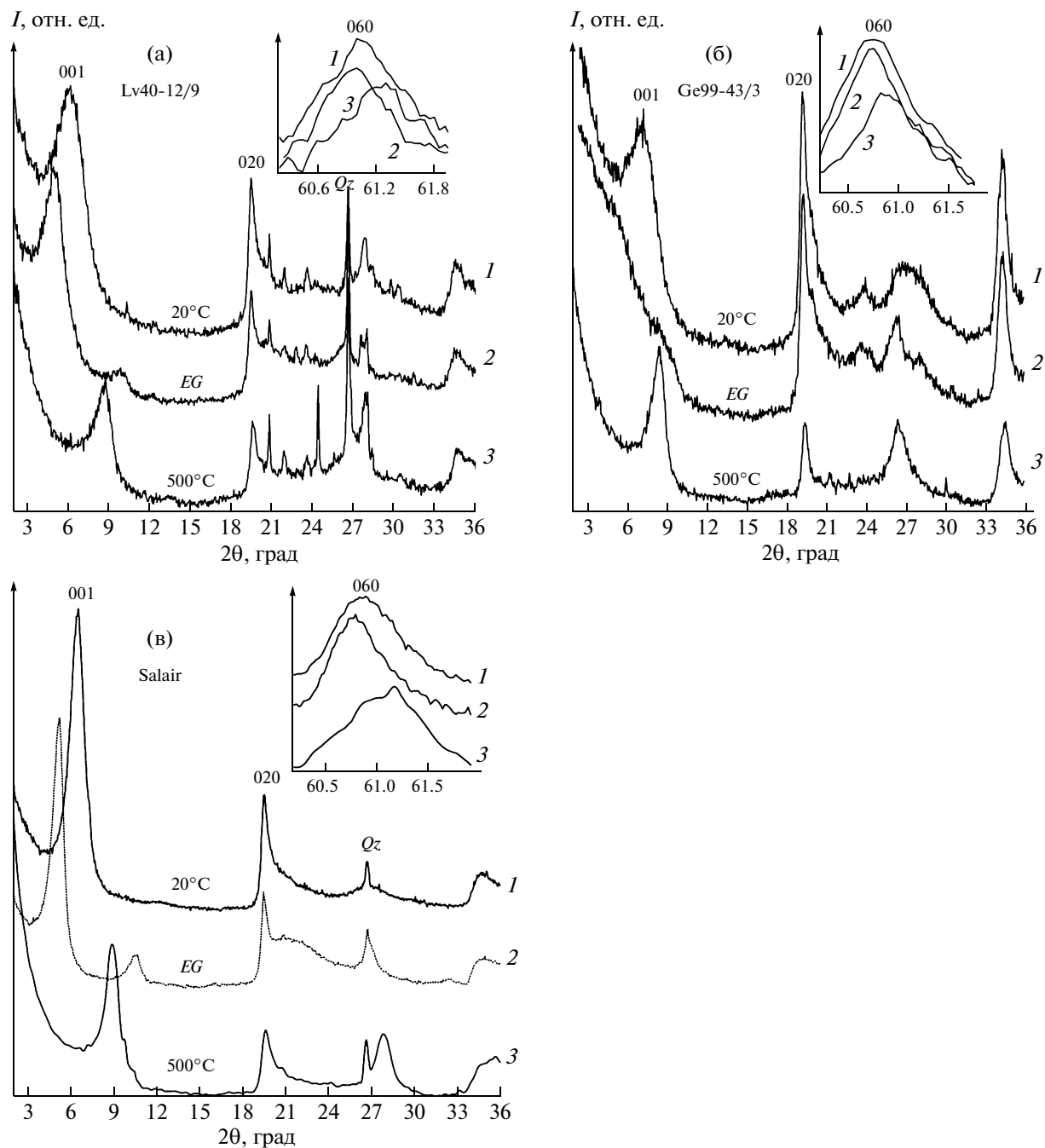


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Lv40-12/9 (а), Ge99-43/1 (б), NSal (в): 1 – исходные образцы, 2 – после напитки этиленгликолем, 3 – после отжига при 550°C в течение часа.

ло усомниться в принадлежности последних к группе смектита. Однако результаты анализа ИК-спектров показали, что все анализируемые минералы являются нонтронитом (рис. 3). По-видимому, нонтрониты Ge99-43 по сравнению с такими из Lv40-12 и NSal имеют разупорядоченную структуру и малые размеры доменов перпендикулярно направлению 001. При внедрении молекул этиленгликоля в межслоевое пространство струк-

туры, характеризующейся несколькими типами дефектов, происходит нарушение последовательности упаковки слоев, между которыми возможны еще и серии непрерывных переходов, и рефлекс 001 не регистрируется. Это в свою очередь свидетельствует о высоких и нестабильных скоростях кристаллизации вещества. При нагревании всех исследуемых проб до 550°C в течение часа в результате выхода межслоевой воды и частич-

Химический состав нонтронитов донных осадков Охотского моря по результатам микронзондового анализа

Образец	Элементы								
	FeO	MnO	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Total
Lv-40-12/1	35.96	0.001	0.453	2.32	47.77	0.182	2.47	0.686	89.84
Lv-40-12/9	32.91	0.090	0.812	2.54	49.42	0.197	2.40	0.500	88.88
Ge-99-43/1	36.24	0.040	0.334	2.69	44.19	1.56	3.76	0.520	89.34
Ge-99-43/2	31.09	0.000	2.30	2.92	44.03	2.26	4.59	0.236	87.44
Ge-99-43/3	31.11	0.016	0.118	3.38	49.44	0.242	5.60	0.420	90.33

Примечание. H₂O до 100%.

ного упорядочения структуры происходит характерный для минералов группы смектита сдвиг рефлекса d_{001} в сторону больших углов отражения: для морских образований до значений d_{001} 10.35 Å – Ge99-43, 10.28 Å – Lv40-12 и до 9.83 Å для нонтронита из коры выветривания, а рентгенограммы (рис. 2, кривые 3) отожженных образцов отвечают решетке, подобной структуре слюды мусковитового типа.

Известно, что параметр b нонтронита имеет значения от 9.10 до 9.13 Å [5]. Для анализируемых минералов вариации параметра b составляют от 9.11 Å (для серии Lv40-12) до 9.14 Å (для серии Ge99-43 и NSal), что справедливо для крайних членов представителей диоктаэдрических смектитов [6–8]. Результаты рентгенофлуоресцентного [18] и микронзондового анализа показали, что основные элементы зеленой рыхлой массы представлены Si и Fe с небольшим содержанием K, Ca, Mg и Al (таблица) и хорошо согласуются с данными для нонтронитов разного генезиса [19–21]. Рассчитанные кристаллохимические формулы анализируемых веществ в результате дефицита Al в тетраэдрической позиции имеют вид для Ge99-43/1 и Lv40-12/9 соответственно $(K_{0.35}Na_{0.04}Mg_{0.28}Ca_{0.06})_{0.73}(Fe_{1.95}Mg_{0.05})_2(Si_{3.39}Al_{0.14}Fe_{0.47})_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ и $(K_{0.23}Na_{0.12}Mg_{0.06}Ca_{0.04})_{0.45}(Fe_{1.78}Mg_{0.22})_2(Si_{3.70}Al_{0.02}Fe_{0.28})_4O_{10}(OH)_2nH_2O$, из чего следует, что нонтрониты являются высокозарядными. Отрицательный заряд слоев у всех образцов Ge99-43, обусловленный замещением Si⁴⁺ на Fe³⁺ (Al³⁺), сосредоточен преимущественно в тетраэдрических сетках (–0.61), тогда как у Lv40-12 отрицательный заряд распределен по тетраэдрическим (–0.23) и октаэдрическим (–0.22) слоям, поэтому межслоевое пространство в первом случае более заполнено катионами, чем во втором. Компенсация отрицательного заряда силикатных слоев проводится обменными катионами K¹⁺, Na¹⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺, расположенными в межслоевых промежутках структуры, в результате межслоевое пространство образцов Ge99-43 имеет более высокий положительный заряд.

Анализ Мессбауэровских спектров показал, что два Fe³⁺ дублета различной степени асимметричности, наблюдаемые во всех спектрах нонтронитов, соответствуют двум различным структурным позициям Fe³⁺ [22–26]. Два основных дублета с квадрупольными расщеплениями 0.40–0.42 и 0.70–0.73 мм/с для серии Ge99-43 и 0.26 и 0.65 мм/с для серии Lv40-12 имеют существенные различия. Дублет с наименьшим квадрупольным расщеплением соответствует конфигурации, в состав которой входят только катионы октаэдрического Fe³⁺ и тетраэдрического Si или Fe³⁺ в *цис*-позициях, независимо от их катионного окружения [24–27]. Второй дублет в области 0.70 и 0.65 мм/с следует соотносить с ближайшим катионным окружением ионов Fe³⁺, содержащим тетраэдрические атомы R³⁺ или Fe³⁺ в зонах микрокристаллов с сильными структурными искажениями. Для образцов серии Ge99-43 квадрупольное расщепление ~0.70–0.73 мм/с подобно тому, что характерно для ЯГР-спектров плохо окристаллизованных гидроокислов или гелей железа (0.7–0.75 мм/с). Метод Мессбауэровской спектроскопии подтвердил, что образцы из районов, претерпевших поствулканические гидротермальные преобразования, являются более высокозарядными, плохо окристаллизованными и имеют больше структурных дефектов, что свидетельствует о нестабильных быстро меняющихся условиях их кристаллизации.

По данным ИК-спектроскопии все анализируемые рыхлые массы представлены нонтронитом (рис. 3). Из примесных фаз на ИК-спектрах только у образцов серии Lv40-12 присутствуют очень слабые полосы кварца и плагиоклаза. Различия в частотах ИК-спектров нонтронитов разного генезиса обусловлены изоморфными замещениями в структуре минерала. На положение полос в области деформационных и валентных колебаний OH-связей, а также валентных колебаний Si–O-связей влияют такие факторы, как катионное окружение OH-групп, соотношение Fe³⁺ в тетраэдрических и октаэдрических позициях и

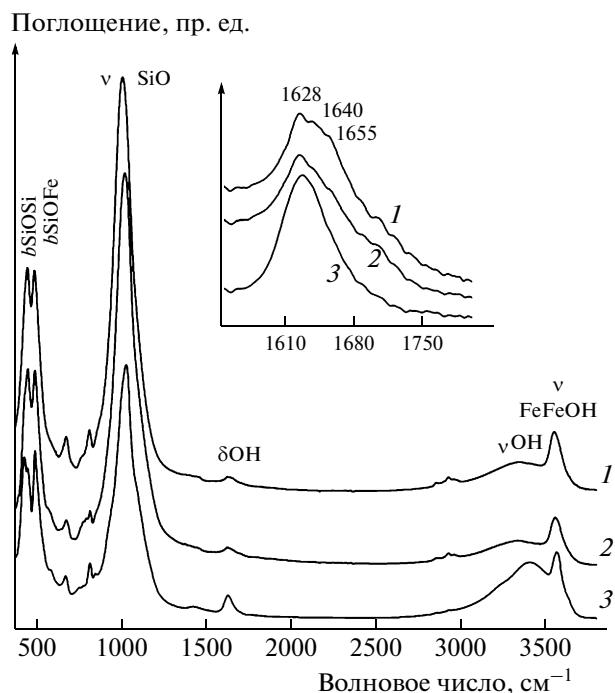


Рис. 3. ИК-спектры нонтронитов донных осадков Охотского моря Ge99-43/3 (1), Lv40-12/9 (2) и коры выветривания (Салаир) NSal (3).

отношение Fe^{2+} к общему количеству железа в нонтроните [11, 27–31]. Сдвиг полосы колебаний валентной OH-связи 3624 см^{-1} в монтмориллоните до значений 3549 , 3556 и 3564 см^{-1} в нонтронитах Ge99-43/3, Lv40-12/9 и NSal соответственно происходит за счет усиления водородной связи при замещении алюминия на железо. Полоса FeFeOH деформационных колебаний исследуемых нонтронитов характеризуется значениями для образца Lv40-12/9 ~ 819 , Ge99-43/3 ~ 816 и NSal $\sim 818 \text{ см}^{-1}$. Положение полосы 1032 и 1024 см^{-1} Si–O-связи для образцов NSal и Lv40-12/9 соответственно сдвигается до $\sim 1010 \text{ см}^{-1}$ у образцов Ge99-43, что характерно при увеличении тетраэдрического слоевого заряда, которое наблюдается в последнем случае. Подобные изменения значений частот происходят и при образовании триоктаэдрических доменов в структуре смектитов [27–29]. Полоса 3549 см^{-1} (Ge99-43/3), 3556 см^{-1} (Lv40-12/9) и 3564 см^{-1} (NSal), обусловленная FeFeOH валентными колебаниями, перекрывается с широкой полосой адсорбционной и более связанной кристаллизационной воды при 3349 см^{-1} у образцов Ge99-43/3, 3340 см^{-1} – Lv40-12/9 и $\sim 3410 \text{ см}^{-1}$ – NSal (рис. 3). Наиболее чувствительная к структурному состоянию минерала полоса деформационных колебаний адсорбированной воды в области 1630 см^{-1} на всех ИК-спектрах имеет плечи при 1640 , 1656 , 1680 см^{-1} с высокока-

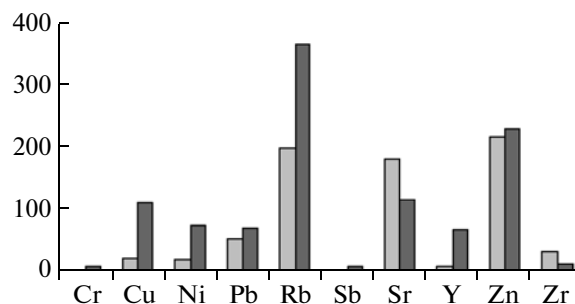


Рис. 4. Гистограмма усредненных содержаний (ppm) микроэлементов; светло-серый – Lv40-12, темный – Ge99-43.

стотной стороны и относится к воде, координированной межслоевыми катионами (рис. 3, вставка). Последние интенсивнее для образцов серии Ge99-43, что обусловлено большим катионным заполнением межслоевого пространства в них для компенсации более высокого слоевого заряда, что подтверждается рассчитанными кристаллохимическими формулами, приведенными выше. Возможность уточнения симметрии методами колебательной спектроскопии [32–34] для нонтронитов очевидна, так как предполагаемая либо моноклинная $C2/m$ или $C2$, либо триклинная $P1$ с ортогональной моделью пространственные группы [7, 25, 26] в первом случае имеют несовпадающие в инфракрасных и спектрах комбинационного рассеяния света частоты колебаний, во втором и в третьем случае – совпадающие. Для известных колебательных спектров нонтронитов таких совпадений не наблюдалось, что говорит в пользу симметрии $C2/m$ [30, 31, 35].

Проведено исследование элементного и микроэлементного состава нонтронитов, поднятых со дна Охотского моря, методом РФА СИ. Показано, что соотношение $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Al} + \text{Mg})$ составляет от 0.87 до 0.92 для образцов серии Lv41-12 из центральной части Охотского моря и от 0.79 до 0.84 для серии Ge99-43 из поствулканической постройки. Зафиксированы различия в содержаниях элементов K, Ca, Mn, и Ti и микроэлементов Cu, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Y, которых больше в образцах серии Ge99-43. Повышенные содержания Sr и Zr в образцах Lv40-12 из центральной части Охотского моря могут быть обусловлены техногенным сносом реки Амур (рис. 4).

Таким образом, полученные результаты показали, что нонтрониты, сформированные в разных условиях, имеют различия в составе, структуре, свойствах, морфологии и ИК-спектроскопических характеристиках. Нонтрониты серии Ge99-43 по сравнению с Lv40-12 являются более высокозарядными и имеют больше структурных дефектов, что свидетельствует о нестабильных быстроменяющихся условиях их кристаллизации, об-

условленных поствулканическими гидротермальными проявлениями. В процессах их формирования, согласно данным электронной микроскопии, вероятно, важная роль принадлежит бактериям, которые сорбируют Fe и Si и при определенных их стехиометрических соотношениях способствуют кристаллизации нонтронита.

Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы морских нонтронитов главному научному сотруднику Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН г. Владивосток А.Н. Деркачеву.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-05-00292).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горборенко С.А., Деркачев А.Н., Астахов А.Н. и др. // Тихоокеанская геология. 2000. Т. 19. № 2. С. 58.
2. Пальчик Н.А., Солотчина Э.П., Гольдберг Е.Л., Горборенко С.А. // Матер. IV Междунар. минералогического семинара "Теория, история, философия и практическая минералогия". 2006. Сыктывкар. С. 265.
3. Bodei S., Bautier N., Steinmann M. et al. // Marine Geology. 2008. V. 250. P. 128.
4. Солотчина Э.П., Кузьмин М.И., Прокопенко А.А. и др. // Докл. РАН. 2004. Т. 398. № 3. С. 390.
5. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Брауна Г. М.: Мир, 1965. 599 с.
6. Бокий Г.Б. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. Т. 31. Систематика природных силикатов. М.: Космосинформ, 1997.
7. Viani A., Gualtieri A.F., Artioli G. // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 966.
8. Дриц В.А., Коссовская А.Г. // Глинистые минералы: Сметиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. С. 212.
9. Витковская И.В. // Кора выветривания. М.: Наука, 1986. С. 26.
10. Stucki J.W., Roth C.B. // Clays and Clay Minerals. 1976. V. 24. P. 293.
11. Fialips C-I., Huo D., Yan L. et al. // Am. Mineral. 2002. V. 87. P. 630.
12. Горшков А.И., Дриц В.А., Дубинина Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. геол. 1992. № 9. С. 84.
13. Harder H. // Chemical Geology. 1976. V. 18. P. 169.
14. Пальчик Н.А., Солотчина Э.П., Гольдберг Е.Л. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 6. С. 865.
15. Деркачев А.Н., Баранов Б.В., Карп Б.Я. и др. // Докл. РАН. 2009. Т. 426. № 6. С. 782.
16. Розанов А.Ю. // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 10. С. 63.
17. Горшков А.И., Богданов Ю.А., Гурвич Е.Г. и др. // Океанология. 1997. Т. 37. № 3. С. 448.
18. Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н. и др. // Поверхность. 2011. № 11. С. 54.
19. Russell J.D., Clark D.R. // Clay Minerals. 1978. V. 13. P. 133.
20. Eggleton R.A. // Clay Minerals. 1972. V. 12. P. 181.
21. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. Mineralogical society / Ed. Bridley G.W., Brown G. London. 1980. 495 p.
22. Moroz T.N., Palchik N.A., Grigoreva T.N. et al. // Informator. № 39. Book of Abstracts, 18th Clay Conference. Prague. 29 September – 1 October 2008. P. 10.
23. Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н. и др. // "Минералы: строение, свойства, методы исследования". Матер. Всерос. молодежной науч. конф. 16–20 марта 2009. Миасс: УрОРАН, 2009. С. 39.
24. Дайняк Л.Г., Букин А.С., Дриц В.А. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 2. С. 304.
25. Dainyak L.G., Zviagina B.B., Rusakov V.S., Drits V.A. // Eur. J. Mineral. 2006. V. 18. P. 753.
26. Manceau A., Chateigner D., Gates W.P. // Phys. Chem. Miner. 1998. V. 25. P. 347.
27. Singer A., Stoffers P., Hellen-Kallai L. et al. // Clays and Clay Minerals. 1984. V. 32. P. 375.
28. Farmer V.C. // The layer silicates. In The Infrared and Raman spectra of minerals. Mineralogical Society. London. 1974. P. 331.
29. Marel H.W., Beutelspacher // Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam: Elsevier, 1976. 396 p.
30. Frost R.L., Klopogge J.T. // Spectrochim. Acta. A. 2000. V. 56. P. 2177.
31. Frost R.L., Klopogge J.T., Ding Z. // Spectrochim. Acta. A. 2002. V. 58. P. 1881.
32. Архипенко Д.К., Бокий Г.Б. // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 6. С. 1176.
33. Архипенко Д.К., Мороз Т.Н. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 975.
34. Мороз Т.Н., Пальчик Н.А. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 780.
35. Downs R.T. // Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan, 2006. P. 03–13.