УДК 549.62 (470.56)

СТРУКТУРА И СОСТАВ КЕНИЯИТА ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА

М.В. Штенберг¹, И.А. Блинов¹, В.А. Попов¹, Р.Т. Зайнуллина¹, М.А. Рассомахин²

¹Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; shtenberg@mineralogy.ru

²Ильменский государственный заповедник, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

STRUCTURE AND COMPOSITION OF KENYAITE AFTER THERMAL ANNEALING

M.V. Shtenberg¹, I.A. Blinov¹, V.A. Popov¹, R.T. Zaunillina¹, M.A. Rassomakhin²

¹Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, Chelyabink district, 456317 Russia; shtenberg@mineralogy.ru ²Ilmeny State Reserve, Miass, Chelyabink district, 456317 Russia

Минерал кенияит Na₂Si₂₂O₄₁(OH)₈·6H₂O, найденный ранее на проявлении «кахолонга» в Оренбургской области (Южный Урал), исследован современными физико-химическими методами. Особый интерес представляло изучение процесса его трансформации в кварц после высокотемпературного отжига при 750 °C в течение нескольких часов. Результаты химического анализа, электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии позволили расширить представления о данном эффекте. Установлено, что натрий выносится парами воды через трещины и поры и отлагается в них.

Илл. 4. Табл. 2. Библ. 9.

Ключевые слова: кенияит, южный Урал, отжиг, кварц.

Kenyaite Na₂Si₂₂O₄₁(OH)₈ \cdot 6H₂O previously found at the cacholong occurrence in the Orenburg region (South Urals) was studied using physicochemical methods. Its transformation to quartz after thermal annealing at 750 °C for several hours was of particular interest. The results of chemical analysis, electron microscopy, and infrared spectroscopy allowed us to broaden understanding of this effect. It is found that Na is removed by water vapors via fractures and pores and is deposited in them.

Figure 4. Table 2. References 9. *Key words:* kenyaite, South Urals, annealing, quartz.

Введение

Кенияит – редкий водный щелочной силикат натрия $Na_2Si_{22}O_{41}(OH)_8 \cdot 6H_2O$, впервые найденный в отложениях соленого озера Магади (Кения) в 1967 г. (Eugster, 1967). Впоследствии кенияит и магадиит ($NaSi_7O_{13}(OH)_3 \cdot H_2O$) были найдены в измененных вулканических породах округа Тринити (Калифорния) (Eugster et al., 1967; McAtee et al., 1968). В работе (Eugster, 1969) показано, что кенияит и магадиит в окрестностях озера Магади образуют небольшие конкреции в прослоях кремнисто-углеродистых сланцев. Эти минералы были также получены в результате низкотемпературного лабораторного синтеза (Lagaly et al., 1975; Beneke, Lagaly, 1983).

Нахождение природных кенияита и магадиита за пределами указанных выше мест не было известно, и тем удивительнее стала недавняя находка этих минералов на Южном Урале в Оренбургской области на проявлении халцедона (кахолонга) (Штенберг и др., 2017). В районе этого проявления развиты осадочные породы карбонового возраста: известняки, песчаники, алевролиты, углеродистые сланцы. В окварцованных известняках широко представлены окаменелые остатки морских лилий. Белые округлые конкреции найдены в коре выветривания углеродистых сланцев. Помимо халцедона некоторые конкреции сложены кенияитом с тонкой корочкой магадиита (Штенберг и др., 2017).

Одной из особенностей кенияита и магадиита является их трансформация в кварц при температурной обработке (Eugster, 1967). При атмосферном давлении трансформация происходит только после отжига при 700 °C в течение 4–6 часов, а при отжиге под давлением достаточно температуры 100 °C. Впоследствии были обнаружены магадииткенияит-кремнистые конкреции и пласты, образование которых связывается с трансформацией магадиит → кенияит → кварц (Eugster, 1969). Целью данной работы стало выяснение природы этого перехода. В задачи входило физико-химическое исследование образцов до и после отжига современными методами.

Методы исследования

Все исследования выполнены в Институте минералогии УрО РАН. Плоскополированные пластинки и сколы исследованы на растровом электронном микроскопе Tescan Vega 3 sbu с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-act (аналитик И.А. Блинов) при ускоряющем напряжении 20 кВ и времени набора спектра 120 с; содержания Na и Si рассчитаны по эталону альбита, Mg – по эталону диопсида.

Инфракрасные (ИК) спектры пропускания образцов регистрировались на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 Thermo Scientific при следующих параметрах: диапазон 400–4000 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, 32 скана. Использовалась стандартная методика прессования небольшой навески вещества (2 мг) в таблетки из КВг (530 мг). ИК спектры отражения были получены с препаратов на микроскопе Continuµm Thermo Nicolet путем накопления 1024 сканов. Регистрация и обработка спектров произведена в программе OMNIC v.8.3.

Микроэлементный состав прокаленных образцов определялся с помощью ICP-OES спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Varian 720ES. Термическая обработка пластинок и кусочков кенияита производилась в муфельной печи ПКЛ 1.2– 12 при температуре 750 °C в течение 6 часов. После отжига пластинки промывались в ацетоне с помощью ультразвуковой ванны в течение 20 минут.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены изображения полированных пластинок кенияита в обратно-рассеянных электронах. Видно, что исходные пластинки однородны и характеризуются небольшими трещинами (см. рис. 1а, б). После отжига в полированных пластинках количество трещин увеличивается, что связано с удалением молекулярной воды при термической обработке (см. рис. 1в, г).

В таблице 1 приведены составы пластинок кенияита в различных точках, рассчитанные по энергодисперсионным спектрам. Состав исходных образцов однородный, общая сумма оксидов достигает 89 мас. %, остальные 11 мас. % приходятся на воду. Содержание Na₂O, в среднем, составляет около 1.6 мас. %, что меньше, чем в стехиометрическом составе кенияита. Это обусловлено общей неоднородностью образцов по химическому составу. За исключением содержания Na₂O и примеси CaO состав кенияита, полученные с помощью СЭМ, близок к таковому, полученном методом «мокрой» химии (мас. %): SiO₂ 85.1; Na₂O 3.01; MgO 0.32; CaO 0.43; H₂O⁻ 3.45; п.п.п. 7.12; сумма 99.43 (Штенберг и др., 2017).

После отжига состав кенияита изменился. Вопервых, общая сумма близка к 100 мас. %, что связано с удалением молекулярной воды и ОН групп из минерала. Во-вторых, изменилось соотношение атомное соотношение Si/Na, оно уменьшилось практически в два раза, что можно объяснить непостоянством состава в различных участках исходных и оттожённых образцов. При этом содержание МдО осталось на том же уровне (~0.3 мас. %). После промывки пластинок ацетоном состав в различных участках близкий (см. рис. 1в), тогда как в пластинке без промывки наблюдается повышенное содержание Na₂O в участках с большим количеством трещин и пор (см. рис. 1г, точка «е») по сравнению с однородными областями (точки «с», «d»). Таким образом, можно утверждать, что при термической обработке Na вместе с молекулярной водой выходит через трещины и поры, при этом вода удаляется, тогда как Na остается в трещинах, возможно, в форме гидроксида или найтрисодержащего силиката. При обработке пластинки в УЗ ванне с ацетоном оставшиеся в трещинах соединения Na удаляются.

В таблице 2 представлен микроэлементный состав отожженных образцов кенияита К1 и К3. По-



Рис. 1. ВSE изображения пластинок кенияита до отжига – обр. 18408 (а, б), после отжига с отмывкой в ацетоне – обр. 18416 (в) и после отжига без отмывки – обр. 18417 (г).

Fig. 1. BSE images of kenyaite plates before annealing – sample 18408 (a, б), after annealing with and without ultrasonic cleaning in acetone – samples 18416 (в) and 18417 (г), respectively. *Таблица 1*

Химический состав (мас. %) кенияита до и после отжига с отмывкой и без

				0		
Проба / Состав		SiO ₂	Na ₂ O	MgO	Сумма	Si/Na
Исходная	18408a	86.29	1.51	0.32	88.11	29.47
	18408b	87.28	1.75	0.38	89.41	25.72
	18408c	86.93	1.67	0.29	88.88	26.85
	18408d	86.40	1.81	0.29	88.49	40.51
	18408e	85.92	1.60	0.48	88.00	27.70
	18408f	84.69	1.93	0.36	86.98	22.63
	Среднее	86.25	1.59	0.33	88.30	27.92
Отжиг с промывкой	18416a	95.17	2.70	0.24	98.11	18.18
	18416b	94.01	3.19	0.24	97.44	15.20
	18416c	95.45	3.32	0.23	99.01	14.83
	18416d	94.01	3.58	0.34	97.95	13.54
	Среднее	94.66	3.20	0.26	98.10	15.27
Отжиг без промывки	18417a	91.94	2.71	0.27	94.91	17.50
	18417b	92.65	4.56	0.37	97.58	10.48
	18417c	95.02	3.00	0.38	98.40	16.34
	18417d	95.18	2.86	0.27	98.31	18.88
	18417e	92.89	5.46	0.40	98.76	8.77
	Среднее	93.54	3.67	0.34	97.54	13.16

Chemical composition (wt. %) of kenyaite before and after annealing with and without ultrasonic cleaning in acetone

Table 1

Таблица 2

Table 2

Микроэлементный состав (ррт) кенияита после отжига

Trace element composition (ppm) of kenyaite after annealing

Проба	Al	Са	Fe	K	Li	Mg	Na *	Na ₂ O**	Mg ₂ O**
K1	53	500	100	1230	19	1300	2.45	6.6	0.21
K3	55	540	110	1200	19	1350	2.45	6.6	0.22

Примечание. * – в мас. %; ** – пересчет данных элементного состава.

Note. * - wt. %; ** - recalculation of elemental composition data.

сле отжига содержания Na достигают 2.45 мас. %, что в пересчете на оксид составляет 6.6 мас. %. Содержание MgO, в среднем, составляют 0.2 мас. %, что согласуется с результатами электронной микроскопии и «мокрой» химии исходного образца. Кроме того, отмечается присутствие К. В небольших количествах содержатся также Al, Ca, Fe и Li. Концентрация Na₂O в отожженном кенияите близка к идеальному составу (6.9 мас. %), хотя порошок, который подвергался отжигу, не промывали. Следовательно, практически весь Na мог остаться на поверхности зерен или в межзерновом пространстве.

На рисунке 2 представлены фотографии сколов под электронным микроскопом во вторичных электронах. Исходные сколы кенияита представляют собой агрегаты с разно-ориентированными пластинками, образующие перьевидную структуру (см. рис. 2а, б). После отжига вид сколов остается практически идентичным сколам неотожженного кенияита с незначительно увеличенной трещиноватостью. Это характерно и для свежих сколов, т.е. полученных после термической обработки, и для старых сколов, непосредственно подвергнутых отжигу. Качественный анализ показывает присутствие линии Na во всех точках. По соотношению интенсивностей линий сложно судить о количественных отношениях в виду различных условий регистрации спектров. Тем не менее, можно утверждать, что не весь Na успевает выйти на поверхность агрегатов.

Результаты ИК спектроскопии поглощения показаны на рисунке 3. В области 400–2000 см⁻¹ проявляются основные колебания кристаллической решетки и деформационные колебания молекул воды (1600–1700 см⁻¹). Высокочастотная область (2000–4000 см⁻¹) отвечает валентным колебаниям воды и ОН групп. ИК спектр кенияита имеет ос-



Рис. 2. Микроструктура сколов исходного кенияита (а, б), свежего скола после отжига (в), и старого отожженного скола (г). SE изображения.

Fig. 2. Microstructure of kenyaite sample (a, 6), fresh fragment after annealing (B) and old annealed fragment (r). SE photos.



Рис. 3. ИК спектры поглощения исходного кенияита (1) и после отжига (2) в сравнении со спектром кварца (3) в области $400-2000 \text{ см}^{-1}$ и 2000– 4000 см^{-1} .

Fig. 3. IR absorption spectra of kenyaite (1), kenyaite after annealing (2) and quartz (3) in a range of 400–2000 cm⁻¹ and 2000–4000 cm⁻¹.



Рис. 4. ИК спектры отражения пластинок исходного кенияита (1) и после отжига (2) в сравнении со спектром кварца (3).

Fig. 4. IR reflection spectra of kenyaite (1), kenyaite after annealing (2) and quartz (3).

новную полосу в области 1100 см⁻¹ с ярко выраженным плечом в высокочастотной части спектра: эти линии связаны с антисимметричными валентными колебаниями связей Si-O. Дублетная линия с максимумами 790 и 800 см $^{-1}$ относится к симметричным валентным колебаниям связей Si-O. Интенсивная полоса в области 480 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям связей Si-O. Эти полосы общие для кенияита, кварца и многих силикатов. Характерными для кенияита являются небольшие полосы поглощения с максимумами 544, 574, 618, 660 и 693 см⁻¹, относящиеся к симметричным валентным колебаниям Si-O-Si в окружении атомов натрия (Huang et al., 1999). Полосы 1630 и 1672 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями молекулярной воды, линии 3440 и 3660 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям О-Н связей в молекулярной воде и гидроксильных группах. После отжига происходит изменение спектра, явно исчезают полосы в области 1600-1700 и 3000-3800 см⁻¹, что связано с удалением воды. Кроме того, изменяется форма основной линии 1100 см⁻¹, высокочастотное плечо сужается и выделяется в собственную линию поглощения с максимумом 1175 см⁻¹, что указывает на локализацию колебаний. Происходит перераспределение интенсивностей дублетной линии в области 800 см⁻¹ и появляется характерная для кварца полоса с максимумом 695 см⁻¹, относящаяся к симметричным валентным колебаниям связей Si-O (Nakamoto, 2008). В низкочастотной части спектра на полосу 470 см⁻¹ накладывается плечо, которое в чистом кварце проявляется отдельной линией 520 см⁻¹. Характерные для кенияита небольшие линии после отжига исчезают. Таким образом, происходит перестройка структуры кенияита в кварц.

ИК спектры отражения, полученные с пластинок кенияита до и после отжига, показывают результаты, сходные со спектрами поглощения (рис. 4). Интерпретация линий аналогична представленной выше для спектров поглощения. Из-за шумов на спектре кенияита небольшие линии практически не видны, однако форма и положение максимума основной полосы в области 1100 см⁻¹ значительно отличается в спектрах кенияита и кварца.

Также была получена рентгенограмма оттоженного образца кенияита, которая подтвердила переход кенияит → кварц. От эталонной рентгенограммы кварца, наша отличается повышенным количеством шумов и уширением полос. Это свидетельствует об неупорядочности структуры кварца. Кроме того, на фоне шумов выделяются слабо разрешенные пики другого минерала.

Заключение

Наши исследования подтверждают, что при отжиге кенияит переходит в кварц. При этом Na не удаляется вместе с молекулярной водой, а остается, локализуясь преимущественно в трещинах и порах. Полученные данные не позволили выделить собственно форму нахождения Na: возможно, это натрийсодержащий силикат либо гидроокись натрия. Дальнейшие исследования будут направлены на решение этой проблемы с применением более высокочувствительного оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 16-35-60045).

Литература

Штенберг М.В., Попов В.А., Лебедева С.М., Зенович Е.Д., Божко Н.А. (2017) Кенияит и магадиит на Южном Урале. *Минералогия*, **3**(1), 16–22.

Beneke K., Lagaly G. (1983) Kenyaite-synthesis and properties. *Am. Miner.*, 68, 818–826.

Eugster H.P. (1967) Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert. *Science*, **157**(3793), 1177–1180.

Eugster H.P., Jones B.F., Sheppard R.A. (1967) New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert. (abstr.). *Geological Society of American Annual Meeting*, 60.

Eugster H.P. (1969) Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **22**, 1–31.

Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. (1999) Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chemical Materials*, **11**, 1210–1217.

Lagaly G., Beneke K., Weiss A. (1975) Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *American Mineralogist*, **60**, 642–649. McAtee J.L., House R., Eugster H.P. (1968) Magadiite from Trinity county, California. *American Mineralogist*, **53**. 2061–2069.

Nakamoto K. (2008) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 419 p.

References

Shtenberg M.V., Popov V.A., Lebedeva S.M., Zenovich E.D., Bozhko N.A. (2017) [Kenyaite and magadiite in the Southern Urals]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **3**(1), 16–22 (in Russian).

Beneke K., Lagaly G. (1983) Kenyaite-synthesis and properties. *Am. Miner.*, 68, 818–826.

Eugster H.P. (1967) Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: precursors of bedded chert. *Science*, **157**(3793), 1177–1180.

Eugster H.P., Jones B.F., Sheppard R.A. (1967) New hydrous sodium silicates from Kenya, Oregon and California: possible precursors of chert. (abstr.). *Geological Society of American Annual Meeting*, 60.

Eugster H.P. (1969) Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **22**, 1–31.

Huang Y., Jiang Z., Schwieger W. (1999) Vibrational spectroscopic studies of layered silicates. *Chemical Materials*, **11**, 1210–1217.

Lagaly G., Beneke K., Weiss A. (1975) Magadiite and H-magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. *American Mineralogist*, **60**, 642–649.

McAtee J.L., House R., Eugster H.P. (1968) Magadiite from Trinity county, California. *American Mineralogist*, **53**. 2061–2069.

Nakamoto K. (2008) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: theory and applications in inorganic chemistry. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 419 p.

Статья поступила в редакцию 15 ноября 2018 г.