

Amónna hydrosľuda vo Vihorlate

(5 obr. a 6 tab. v texte)

JÁN KOZÁČ — DANIEL OČENÁŠ — JÁN DERCO*

Новое определение аминных гидрослюд в породах Вигорлата (Восточная Словакия)

В статье описаны аминные гидрослюды находящиеся в породах на месторождении Капка в центральной части Вигорлата.

При подогреве породы до температуры 350—700° цельсия выделяется NH_3 вместе с другими легко улетучиваемыми выделениями температурного распада.

Было установлено, что NH_3 не связано с органическим веществом или с другими аминными солями. Детальным химическим, физикохимическим и минералогическим исследованием установлено, что азот находится в структурной решётке гидрослюды как катион NH_4^+ . Аминная гидрослюда вместе с бэмитом

и частично с диаспором, хлоритом и муллитом составляет основную серозелёную массу породы.

Химический образец гидрослюды определён при помощи метода Броуна и Норина. В статье также описана лабораторная последовательность проведённых опытов, которые позволили определить аминную гидрослюду в этой породе. Также обсуждается и теория генезиса нового минерала и минеральной ассоциации.

The discovery of ammonium hydromica in the Vihorlat Mts. (Eastern Slovakia)

The occurrence of a nitrogen containing rock in Kapka, Vihorlat Mts., Eastern Slovakia is investigated. It has been observed, that the rock evolves NH_3 in addition to other volatile products, when heated in the temperature range of 350—700 °C. No organic matter or ammonium salts have been found to be the source of ammonia in the rock. Detailed chemical, physico-chemical and mineralogical studies showed, that the nitrogen is present as NH_4^+ cation at the interlayer spaces of a very fine-grained to cryptocrystalline hydromica. The hydromica predominates in the rock and together with some admixed boehmite or rarely with some other minerals forms the greyish green groundmass of the rock. The structural formula of the ammonium hydromica was calculated using the method of Brown and Norrish (1952).

The paper describes the laboratory experiments and methods that have promoted the discovery of ammonium hydromica. The theory of genesis of NH_4^+ hydromica together with that of boehmite in the mineral assemblage is also discussed.

* Ing. Ján Kozáč, Ing. Daniel Očenáš, RNDr. Ján Derco, Geologický prieskum, n. p., ATNS, park Komenského 19, 040 01 Košice.

Pri overovaní mineralogických, petrografických a chemickotechnologických vlastností metasomatitov z lokality Kapka vo Vihorlate sme v jednom zo sledovaných typov horniny zistili v pomerne značnom zastúpení dusík.

Hornina obsahujúca dusík je kompaktná, s náznakmi brekciovitej textúry, s inklúziami ružovkastej, modrastej, bielosivej a tmavosivej farby v základnej zelenosivej hmote.

Základnú zelenosivú hmotu tvorí hydrosľuda, minerál zo skupiny trojvrstvových silikátov (10 Å), böhmít a malé množstvo chloritu.

V inklúziách sa nachádza hlavne topás, diaspór, andaluzit, korund, prírodný mullit, dumortierit a turmalín. Prevala niektorého z uvedených minerálov dáva inklúzii charakteristické sfarbenie (andaluzit — ružové, topás — bielosivé, prírodný mullit — sivé, korund, diaspór a dumortierit — modrasté; J. Derco et al. 1977).

Merná hmotnosť horniny ako celku sa pohybuje medzi 2,89 až 2,92 g/cm³, pričom základná zelenosivá jemnozrnná hmota má mernú hmotnosť len 2,75 až 2,80 g/cm³. Tvrdosť horniny je premenlivá, základnej hmoty 3—4 a anklúzií 4 až 8 (podľa Mohsa).

Mineralogické a chemické zloženie horniny dáva predpoklady použiť ju pri výrobe žiaruvzdorných ostrív s vysokým obsahom Al₂O₃. Pri technologickom overovaní týchto predpokladov sme zistili, že pri výpale hornina uvoľňuje dusík vo forme NH₃. Podrobnejším chemickým a mineralogickým výskumom sme dokázali, že v hydrosľude je prítomný dusík, kde ako kation NH₄⁺ vedľa oxóniového iónu H₃O⁺ nahrádza časť iónu K⁺ v medzivrstvovom priestore.

Dôkazový materiál prekladáme v tomto príspevku.

Zistenie a overenie prítomnosti dusíka v hornine

Pri výpale horniny (na sledovanie fázových premien), ktorej mineralogické a chemické zloženie je v tab. 1, stĺpec 1, sme zistili, že v rozsahu teploty 350 až 700 °C uniká čpavok (NH₃). Najväčší vývoj NH₃ sme pozorovali pri teplote 450 až 650 °C. Spolu s čpavkom unikala vodná para a v menšom množstve aj plynné zlúčeniny fluóru, chlóru a bóru.

Prítomnosť čpavku v unikajúcich plynných splodinách sme — okrem jeho charakteristického zápachu — kvalitatívne určili zachytávaním do roztoku CuSO₄ na základe vzniknutého lazúrovomodrého sfarbenia, charakteristického pre amoniakálny komplex [Cu (NH₃)₄]SO₄ a pomocou papierikov napustených Hg⁺ soľou (roztoku HgNO₃) na základe charakteristického sčernania (vylúčenie sa kovovej Hg a komplexu HgNH₂NO₃).

Kvantitatívne zastúpenie dusíka v horine sme stanovili:

— Zachytávaním plynných splodín tepelného rozkladu do roztoku H₂SO₄ známej normality a spätnou titráciou lúhom. Zistený obsah dusíka sa pohyboval od 0,4 až 0,8 ‰.

— Metódou podľa Kjeldahla. Stanovený obsah dusíka sa pohyboval od 0,36 až 0,60 ‰.

— Chromatograficky na C, N, H analyzátore 185 fy Hawlett — Packard. Touto metódou sme zistili najvyšší obsah dusíka, a to v rozsahu 0,75 až 0,93 ‰.

Z uvedených metód pokladáme za najpresnejšiu chromatografickú metódu.

Charakter a spôsob väzby dusíka v hornine sme chceli zistiť pomocou elektrónovej mikrosondy. Pre ťažkosti spojené s interpretáciou výsledkov pri

prvkoch s nízkym atómovým číslom na mikrosonde a pre nedostupnosť vhodného štandardu sme očakávané výsledky nedosiahli.

Pokúsili sme sa preto zistiť minerály, na ktoré by sa v hornine mohol viazať dusík nepriamo. Použili sme vylučovaciu metódu.

Sekundárny umelý prínos zdroja dusíka (napr. umelé hnojivo) do horniny vylučuje pozícia jej výskytu a jej kompaktný charakter.

Overili sme alternatívu viazania dusíka na organické látky. Na túto možnosť poukazovali niektoré výsledky pokusov ako:

— NH_3 sa z horniny začína uvoľňovať pri teplotách zodpovedajúcich vyháraniu organických látok.

— Pri zahrievaní kusovej horniny pri teplote nad 350°C jej povrch tmavie.

— Čpavok sa uvoľňuje pri zahrievaní horniny s pevným lúhom, neuvoľňuje sa však pri zahrievaní s roztokom lúhu.

— Dusík možno stanoviť Kjelhlovou metódou podobne ako v nerozpustných organických dusíkatých látkach.

— Pri žíhaní vzorky horniny s práškovým CuO sa dusík oxiduje za uvoľňovania nitróznych plynov $\text{NO} + \text{NO}_2$ podobne ako v prípade dusíkatých organických látok.

Ďalšími pokusmi sme však možnosť viazania sa dusíka v hornine na organické látky vylúčili, a to z nasledujúcich dôvodov:

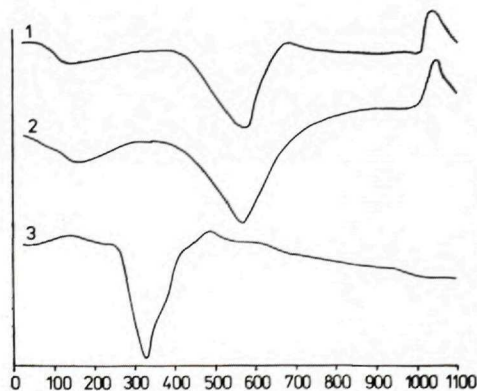
— Výluh po lúžení horniny kyselinami (HCl , H_2SO_4) dával reakciu s Neslerovým činidlom.

— Roztoky BaCl_2 a Na_2CO_3 po pôsobení na vzorku dávali tiež reakciu s Neslerovým činidlom.

— Neslerovo činidlo dáva reakciu dokonca už aj na povrchu úlomkov horniny.

— Pri zahrievaní vzorky NaCl nad 350°C unikajú dymy NH_4Cl , pričom alikvótne množstvo Na ostane viazané v hornine.

— Obsah uhlíka v hornine stanovený chromatograficky na C, H, N analyzátore 185-Hawlett—Packard je v porovnaní s obsahom dusíka zistený tou istou metódou približne 10-krát nižší (stopy až $0,15\%$). V mnohých separovaných vzorkách s vyšším obsahom dusíka sa prítomnosť uhlíka nezistila (tab. 1).



Obr. 1. Krivky DTA amónnej hydrosľudy a kryštálikov izolovaných z prchavých splodín tepelného rozkladu horniny
1 — DTA amónnej hydrosľudy vo vzduchovej atmosfére, 2 — DTA amónnej hydrosľudy v internej atmosfére, 3 — DTA kryštálikov získaných zo splodín tepelného rozkladu sledovanej horniny.

Fig. 1. DTA curves of ammonium hydromica and fine crystals isolated from the volatile products of the thermal decomposition of the rock

1 — DTA curve of the ammonium hydromica (in air), 2 — DTA curve of the ammonium hydromica (inert atmosphere), 3 — DTA curve of fine crystals isolated from the volatile products of the thermal decomposition of the rock.

*Chemické a semikvantitatívne mineralogické
Chemical data and semiquantitative mineralogical composition*

Opis vzorky	Základná vzorka	Vzorky separované z roz	
		sivobiele matné zrná	svetlosivé zrná
	1	2	3
priemerné semikvantitatívne zastúpenie hlavných mineralogických zložiek	40 % slúda (hydrosľuda) 15 % topás 15 % böhmit + diaspór 9 % andaluzit 7 % prírodný mullit 4 % korund 4 % chlorit 5 % kremeň + trydimit 0,5 % dumortierit 0,5 % fluorit, rutil + ost. akces.	70 % topás 17 % slúda (hydrosľuda) 10 % böhmit + diaspór 3 % prírodný mullit + kremeň	45 % prírod. mullit 20 % slúda (hydrosľuda) 15 % böhmit 10 % andaluzit 10 % kremeň
N % chromatograf.	0,84	0,42	0,41
N % Kjeldahl.	0,48	0,12	0,23
C % chromatograf.	stopy až 0,15	2,68	0,0
F %	3,20	14,25	0,31
Cl %	0,06	0,05	0,06
SiO ₂ %	36,43	31,79	34,60
Al ₂ O ₃ %	51,98	55,04	58,87
Fe ₂ O ₃ %	0,52	0,28	0,60
FeO %	nestan.	nestan.	nestan.
Cr ₂ O ₃ %	nestan.	nestan.	nestan.
TiO ₂ %	0,40	0,36	0,26
MgO %	0,45	0,40	0,40
CaO %	0,54	0,56	0,56
MnO %	0,02	0,01	0,01
BaO %	nestan.	nestan.	nestan.
Na ₂ O %	0,10	0,05	0,06
K ₂ O %	0,70	0,24	0,26
Li ₂ O %	nestan.	nestan.	nestan.
P ₂ O ₅ %	0,10	0,10	0,10
SO ₃ %	0,05	0,04	0,07
str. žih. %	7,37	5,56	3,70
Súčet (bez N, C, F, Cl)	98,66	94,53	99,49

zloženie horniny a vyseparovaných farebných inklúzií
of the rock and the separated samples of coloured minerals

Tab. 1

pojenej horniny			
sivomodré zrná	ružové zrná	sivozelené zrná	častice prechádzajúce cez filtrač. papier (modrá páska)
4	5	6	7
25 % dumortierit 25 % slúda (hydrosľuda) 25 % topás 15 % diaspór + böhmit 5 % andaluzit 5 % korund	40 % slúda (hydrosľuda) 40 % andaluzit 20 % böhmit	75 % slúda (hydrosľuda) 15 % böhmit + diaspór 10 % prírodný mullit	90 % slúda (hydrosľuda) 10 % böhmit
0,41	0,82	1,44	1,86
0,23	0,25	0,63	1,23
0,0	0,0	0,0	0,0
4,11	0,20	0,45	1,0
0,05	0,06	0,06	0,08
28,15	33,30	39,63	43,62
58,34	58,09	46,99	42,32
0,42	0,44	0,30	0,18
nestan.	nestan.	nestan.	0,07
nestan.	nestan.	nestan.	0,035
0,30	0,30	0,30	0,08
0,40	0,50	0,50	0,52
0,56	0,56	0,56	0,26
0,01	0,01	0,01	0,005
nestan.	nestan.	nestan.	0,056
0,04	0,04	0,06	0,13
0,66	0,54	0,96	1,17
nestan.	nestan.	nestan.	0,004
0,10	0,08	0,08	nestan.
0,06	0,03	0,04	0,06
6,54	5,64	9,72	10,05
95,58	99,53	99,15	98,56

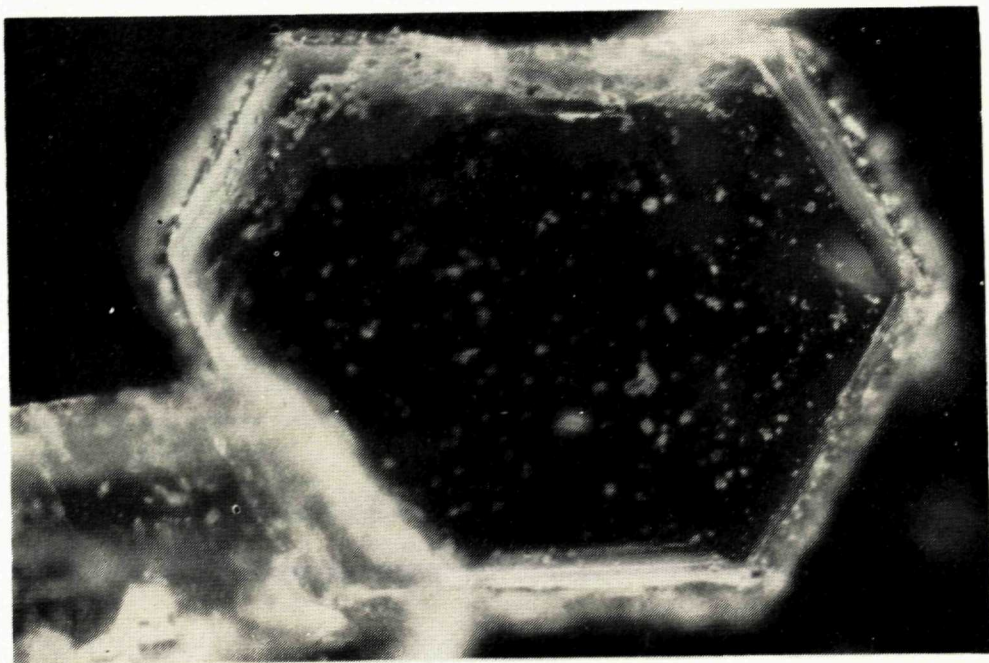
— DTA-krivky horniny s obsahom dusíka 1,86 % v inertnej a vo vzduchovej atmosfére majú rovnaký priebeh, vylučujúci prítomnosť organických látok (obr. 1, krivky 1, 2).

Skúškami sme vylúčili aj ďalšiu možnosť viazania sa dusíka v hornine, a to vo forme voľnej amónnej soli (napr. fosforečnan, síran, chlorid a pod.). Túto možnosť vylučuje jednak veľmi nízky obsah, resp. neprítomnosť aniónov týchto prvkov, ako aj skutočnosť, že väčšina zlúčenín tohto typu je vo vode rozpustná a pri zahrievaní s roztokom ľúhu uvoľňuje čpavok.

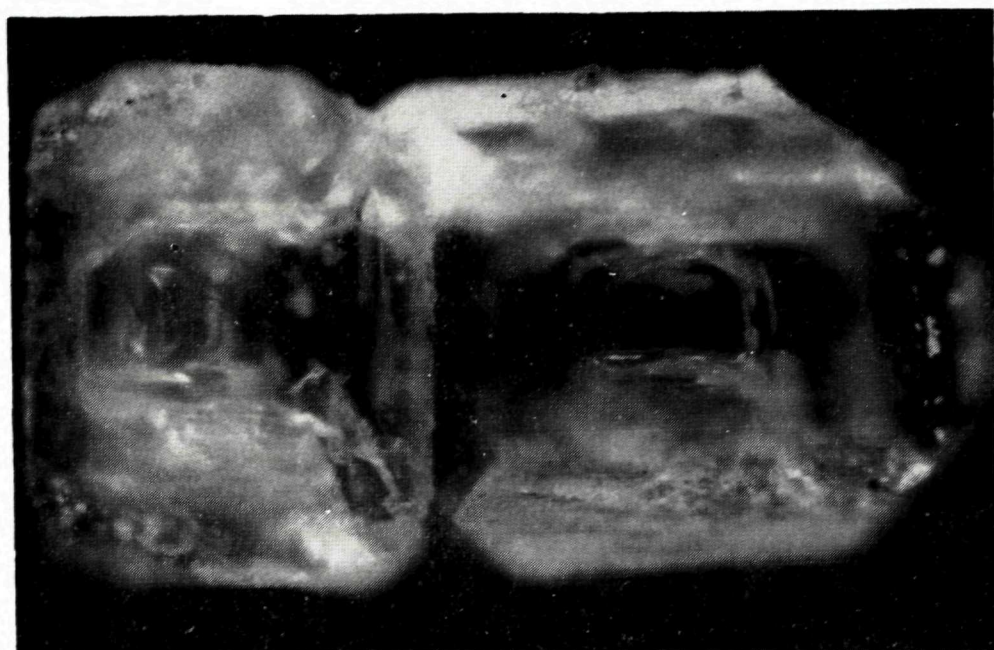
Pri zachytávaní splodín termického rozkladu do 700 °C sme kondenzáciou získali čpavkovú vodu. Po čiastočnom odparení kondenzátu sme kryštalizáciou získali drobné kryštáliky pseudohexagonálnych a kubických tvarov (obr. 2, 3, 4). Rtg-analýza získaných kryštálikov poukázala na prítomnosť zlúčenín $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, NH_4Cl a NH_4BF_4 (tab. 2). Podľa záznamu derivatografu má DTA-krivka týchto kryštálikov hlbokú endotermu s vrcholom pri 330 °C, indikujúcim rozklad NH_4Cl i ostatných prítomných zlúčenín (obr. 1, krivka 3). Váhový úbytok pri rozklade bol 93,4 %. Chemickou analýzou kryštálikov sme získali nasledujúce hodnoty:

F = 24 %, Cl = 39 %, NH_4^+ = 29 %, Si vyjadrené ako H_2SiO_3 = 16 % a B spektrálne nad 1 %.

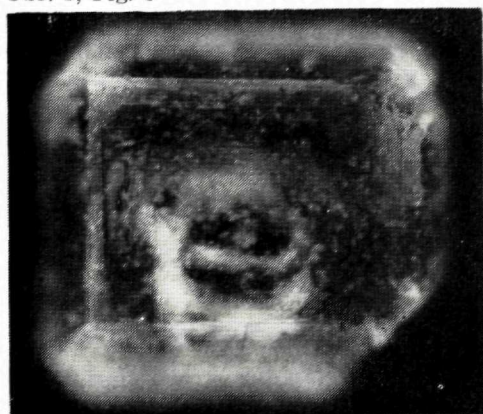
Prepočtom chemickej analýzy na rtg-analýzou stanovené zlúčeniny sme dostali takéto zastúpenie: 59 % NH_4Cl , 23 % $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ a 18 % NH_4BF_4 . Uvedené zlúčeniny vznikli sekundárne pri vzájomných reakciách splodín termického rozkladu. Podiel získaných kryštálikov bol však vzhľadom na hmotnosť žiahaného materiálu veľmi nízky (okolo 2 g/1 kg materiálu) a nezodpovedá cel-



Obr. 2, Fig. 2



Obr. 3, Fig. 3



Obr. 2, 3, 4. Kryštáliky získané z prchavých splodín tepelného rozkladu (0–700 °C) skúmanej horniny. Zväčš. 200×.

Fig. 2, 3, 4. Fine crystals isolated from the volatile products of the thermal decomposition of the rock. (0–700 °C). Magn. 200×.

Obr. 4, Fig. 4

kovému obsahu NH_3 , F, Cl a B v hornine. Je to z toho dôvodu, že väčšia časť NH_3 a F spolu nezreagovala, resp. unikla pri odparovaní kondenzátu.

Podľa uvedených skutočností sme prišli k záveru, že sa dusík v hornine nemôže viazať ani na organické látky, ani na minerály charakteru amónnych solí.

Aby sme zistili spôsob jeho väzby, separovali sme minerály tvoriace horninu, a to jednak na základe ich mernej hmotnosti a jednak na základe ich rozdielnej farby.

Delením v ťažkých kvapalinách a následnou rtg. a chemickou analýzou získaných produktov sme zistili, že obsah dusíka stúpa s obsahom sludy (hydrosludy). Výsledky sú v tab. 3.

Namerané a tabuľkové hodnoty rtg-analýzy kryštálikov
izolovaných z prchavých splodín pri výpale horniny do 700 °C

X-ray diffraction data of crystals isolated from the volatile products of the thermal
decomposition of the rock

Tab. 2

Namerané hodnoty		ASTM		V. I. Michejev		ASTM	
		(NH ₄) ₂ SiF ₆		NH ₄ Cl		NH ₄ BF ₄	
d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I
4,85	10	4,85	10				
4,37	1					4,37	10
4,19	2	4,19	1—2				
3,88	4			3,857	8	3,78	10
2,96	1	2,96	2				
2,746	10			2,733	10	2,67	8
2,52	1	2,52	1				
2,427	4	2,42	5				
2,24	2			2,229	5	2,28	9
2,09	3—4	2,09	5				
1,939	4	1,92	1	1,931	9	1,89	3
1,73	2			1,727	7		
1,615	2	1,61	3				
1,584	3—4			1,577	9		

Obsahy dusíka v závislosti od mineralogického zloženia produktov
získaných rozdrúžovaním rozpojenej horniny (0,04—0,06 mm)
v ťažkých kvapalinách

Relation between the nitrogen content (weight %) and the mineralogical composition
(expressed as the intensity of the main reflexion) of the products of separation
in heavy liquids

Tab. 3

Minerál	Intenzita hlavného reflexu d(hkl)				
	—2,76 g/cm ³	2,76 až 2,86 g/cm ³	2,86 až 2,96 g/cm ³	2,96 až 3,05 g/cm ³	+3,05 g/cm ³
sľuda [hydrosľuda]	10	7	5	3	2
andaluzit	0	2	4	5	3
böhmit	3	6	9	6	1
diaspór	0	1	2	4	8
prírodný mullit	1	2	2	4	3
topás	2	3	3	1	3
korund	0	0	0	0	6
kremeň	3	0	0	0	0
Obsah N v % (Kjeldahl. metóda)	0,41	0,29	0,24	0,15	0,08

K obdobnému výsledku sme došli aj pri separovaní zín horniny na základe odlišných farieb (tab. 1). Pre intímne prerastenie jednotlivých minerálov a ich mikrozrnitý charakter vyseparovať čisté mineralogické jedince prakticky nemožno. Preto aj zistené obsahy dusíka nie sú úplne presne úmerné vypočítanému obsahu sludy (hydrosľudy) vo vyseparovaných farebných zrnách. Všeobecná závislosť je však zrejmá. Obsah dusíka stanovený chromatograficky je zhruba dvojnásobne vyšší ako obsah stanovený podľa Kjeldahla. Najvyšší obsah sme zistili v časticách prechádzajúcich cez filtračný papier (modrá páska, veľkosť pórov filtra 0,8 až 1,7 mikrometra), pri ktorých sme rtg-analýzou stanovili vysoké zastúpenie hydrosľudy. Tento poznatok nás viedol jednoznačne k záveru, že sa dusík môže viazať iba na hydrosľudu.

Amónna hydrosľuda

Pri ďalšom riešení väzby dusíka na hydrosľudu sme pracovali s časticami prechádzajúcimi cez filtračný papier (modrá páska).

Na identifikáciu hydrosľudy sme použili metódy rtg-analýzy, termické analýzy, elektrónovú mikroskopiu, infračervenú spektroskopiu a chemické identifikačné metódy.

Rtg-analýzy sme robili s orientovaným preparátom nasýteným glycerolom a vyžíhaným na teplotu 700 a 1200 °C. Namerané hodnoty sú v tab. 4. Reflexy poukazujú na prítomnosť hydrosľudy a menšej prímеси böhmitu. Bazálne sľudové reflexy (001, 002 a 003) sú v porovnaní s tabuľkovými hodnotami muskovitu a ilovej sľudy (illit) posunuté k vyšším hodnotám (10,3; 5,11 a 3,39 Å).

Naznačuje to prítomnosť katiónu v medzivrstvovom priestore s o niečo väčším iónovým polomerom, ako má K^+ .

Pri preparáte nasýtenom glycerolom sa hodnoty bazálnych reflexov nezmenili. Pri preparáte žihanom na 700 °C (do tejto teploty unikne vo forme NH_3 všetok viazaný dusík) sa hodnota bazálnych reflexov znížila.

Preparát vyžíhaný na 1200 °C vykazoval len prítomnosť mullitu.

Aj zo záznamov DTA-kriviek vo vzduchovej a internej atmosfére vidieť, že ide o hydrosľudu (obr. 1, krivky 1, 2).

Minerál charakteru sľudy sa potvrdil aj elektrónovým mikroskopom (obr. 5).



Obr. 5. Snímka amónnej hydrosľudy elektrónovým mikroskopom. Zväčš. 6000×.

Fig. 5. Electron micrograph of ammonium hydromica Magn. 6000×.

Výsledky rŕg-difrakčného rozboru častíc (cca pod 1,5 mikrometra) prechádzajúcich filtračným papierom — modrá páska, zn. FILTRAK, č. 390

X-ray diffraction data of fine particles (approx. — 1.5 μ m) passing through FILTRAK № 390 filter paper.

Tab. 4

Namerané hodnoty								Tabuľkové hodnoty									
orientovaný preparát		glycerolo- vaný preparát		vyžíhaný na 700 °C		vyžíhaný na 1200 °C		V. I. Michajev		G. Brown		G. Brown		G. Brown		G. Brown	
d(hkl) I		d(hkl) I		d(hkl) I		d(hkl) I		muskovit		muskovit 1M + 2M		flová sluda (illit)		böhmit		mullit	
d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I	d(hkl)	I
10,3 6,08	10 1—2	10,3 6,08	10 1—2	9,97	7			10,03	10	9,99	S	9,98	S	6,11	10	5,37	7
5,11 4,47	2—3 9	5,11 4,47	2—3 9	4,48	10	5,40	3	5,02 4,52	5 7	4,98 4,47	str. v. s.	4,97 4,47	sl. s				
4,12 4,01	0,5 1	4,12 4,01	0,5 1					3,89	3	4,11 3,95	sl. v. sl.	4,11	v. sl.				
3,68 3,50	2 0,5	3,68 3,50	2 0,5	3,50	1			3,505	5	3,72 3,48	str. str.	3,7 3,4	v. sl. v. sl.				
3,39	4	3,39	4	3,35	1	3,39 3,37	10 9	3,342	9	3,32	v. s.	3,31	str.			3,41 3,38	9 10
3,20 3,10	2 2	3,20 3,10	2 2	3,11	6			3,204 3,095	4 6	3,20 3,10	str. v. sl.	3,20	v. s.	3,16	5		
2,95 2,78	0,5 0,5	2,95 2,78	0,5 0,5	2,93 2,76	1 1—2	2,86		2,862 2,783	7 5	2,98 2,78	s str.	2,98 2,84	sl. v. sl.			2,87	7
2,56 2,39	7 2	2,56 2,39	7 2	2,55 2,39	2 1	2,66 2,52	2—3 3	2,568 2,374	10 7	2,568 2,39	v. s. str.	2,56 2,38	s str.			2,68 2,53	8 9
2,17	1	2,17	1	2,16	1	2,35 2,27 2,19 2,10 2,07	1 1 5 2 2	2,186	3			2,18	sl.	2,345	4	2,38 2,27 2,20 2,11 2,09	8 6 8 8 2
1,88 1,68 1,49	1 1—2 3	1,88 1,68 1,49	1 1—2 3					1,868 1,647 1,498	2 8 10	1,83 1,64 1,50	v. sl. str. s	1,65 1,50	sl. s				

Infračervená spektroskopia jemných častíc poskytla okrem absorpčných pásov charakteristických pre minerály typu muskovitu, resp. ílovej sludy aj absorpčné pásy pri frekvenciách 1435, 3045, 3130 a 3330 cm^{-1} , poukazujúce na valenčné a deformačné vibrácie iónu $(\text{NH}_4)^+$, molekúl NH_3 a všeobecne na vibrácie väzieb N — H (tab. 5).

Vodný roztok benzidínu (0,1 %) farbil vyseparované častice s prevahou skúmanej hydrosľudy do bledomodra až nebovomodra. Obdobné farebné reakcie s roztokom benzidínu pre hydromuskovit a „otvorený“ illit uvádza V. R a d z o (1973).

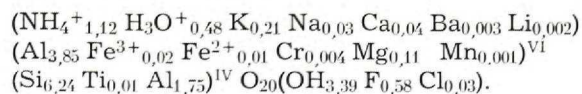
Kombináciou metód chemickej analýzy častíc prechádzajúcich filtrom (modrá páska) a rtg-analýz sme stanovili ich zloženie takto: 90 % hydrosľuda a 10 % böhmit. Obsah dusíka sa v týchto časticiach chromatograficky stanovil na 1,86 %.

Uvážením všetkých možností viazania dusíka na hydrosľudu sme dospeli k názoru, že sa dusík viaže vo forme katiónu NH_4^+ v medzivrstvovom priestore hydrosľudy, kde nahrádza vedľa H_3O^+ podstatnú časť katiónu K^+ . Túto väzbu potvrdzujú hodnoty bazálnych reflexov. Pretože ión NH_4^+ má o niečo väčší iónový polomer (1,43 Å) ako K^+ (1,33 Å), má sledovaná amónna hydrosľuda vyššiu hodnotu d_{001} 10,3 Å ako 10 Å charakteristickú pre muskovit, resp. 9,98 Å pre ílovú sludu. Po vyžihaní vzorky na 700 °C, keď unikol všetok NH_3 , sa hodnota d_{001} znížila z 10,3 na 9,97 Å (tab. 4). Nízky obsah hlavne K, ale aj Na, Ca a pod. v porovnaní so známymi typmi hydrosľudy nie je na vyrovnanie náboja elementárnej bunky dostačujúci. Pretože sa nezistila prítomnosť nijakého iného prvku, ktorý by vo forme katiónu mohol túto úlohu plniť, je predpoklad, že je to katión NH_4^+ .

Na prítomnosť dusíka vo forme katiónu NH_4^+ viažúceho sa na hydrosľudu poukazuje aj to, že je čiastočne vymeniteľný. Pôsobením roztokov napr. Na_2CO_3 , BaCl_2 a H_2SO_4 sa katión NH_4^+ vymieňa za Na^+ , Ba^{2+} , resp. H^+ v množstve okolo 1/10 z celkového stanoveného obsahu dusíka v hydrosľude. V priemere sa vymieňa 10 až 16 mval NH_4^+ /100 g hydrosľudy.

Chemické zloženie hydrosľudy sme vypočítali z chemickej analýzy častíc prechádzajúcich cez filtračný papier (modrá páska) po odpočítaní 10 % böhmitu. Pri prepočte sa korigoval obsah SiO_2 o časť pripadajúcu na SiF_4 unikajúcu pri stanovení straty žíhaním. (Chemická analýza je z vyžihanej vzorky.) Prepočítaná chemická analýza hydrosľudy je v tab. 6, stĺpec 1. Hydrosľudy podobného chemického zloženia (nízky obsah $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), ale bez obsahu dusíka opisuje E. K. L a z a r e n k o (1963) vo Vihorlatsko-gutinskom pohorí.

Na určenie kryštalochemického vzorca amónnej hydrosľudy sme použili Brownovu a Norishovu metódu (I. M. T h r e a d g o l d 1959). Vypočítaný kryštalochemický vzorec je



Postup výpočtu uvádzame v tab. 6.

Sledovaná hydrosľuda je svojím zložením atypická, od bežného muskovitu sa odlišuje hlavne nízkym obsahom draslíka a sodíka a prítomnosťou dusíka, fluóru a chlóru v elementárnej bunke. Iónové zastúpenie H_3O^+ je v rozmedzí hodnôt uvádzaných pre hydromuskovit (I. M. T h r e a d g o l d 1959).

Infračervené spektrum častíc prechádzajúcich cez filtračný papier — modrá páska, zn. FILTRAK, č. 390
(vlnočty pásov vibrácií v cm^{-1})

Infrared absorption spectrum (frequency in cm^{-1}) of fine particles passing through FILTRAK № 390 filter paper

Tab. 5

Namerané hodnoty Častice prechádzajúce filtrač. papierom — modrá páska vlnočet (cm^{-1})	Tabuľkové hodnoty a údaje z literatúry								
	H. Moenke, 1966, Mineral spektren II			vibrácie priradenie	NH_4^+		NH_3		N-H- vázby B. A. Morrow I. A. Cody 1976
	muskovit Pensbury Pennsylvá- nia, USA	illit Füzené- drány Tokaj. pohorie	böhmít štandard		M. Horák D. Pa- poušek 1976	Kazuo Naka- moto 1962	H. Horák D. Pa- poušek 1976	Kazuo Naka- moto 1962	
415	415	415							
435	435	430							
480	480	475							
535	535	530	525						
620		620	605						
	692								
750	750	755	760						
830	828	830					932		
930	930	919					968	950	
950									
1030	1030	1030	1040		1403				
1060	1060		1072		[1430]				
1435				V ₄ defor- mačná	1710	1400			1432
1645	1635	1645	1630	V ₂ defor- mačná	3041	1680	1627	1628	1677
3045					3138	3040			2035
3130			3100	V ₁ valenčná		3145			
3330			3285	V ₃ valenčná			3337	3336	3300
3450	3430	3440					3444	3414	
3640	3620	3630							

Výpočet kryštalochemického vzorca podľa Browna a Norrishu (1952)
pre amónnu hydrosľadu

Chemical and ionic composition of ammonium hydromica. The structural formula was calculated using the method of Brown and Norrish (1952)

Tab. 6

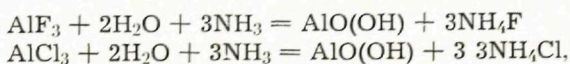
Zložka	Chemické zloženie amónnej hydro- sľady Hmotn. %	Po prepočte F a Cl na H ₂ O + Hmotn. %	Mol. zlomok	Mol. zlomok x mocen- stvo	Koeficient I počet pozícií katiónov element. bun- ky pri základe 24(O+OH)	Koeficient II počet pozícií katiónov elementárnej bunky pri základe 20 O + 4 OH
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	49,34	49,34	0,82110	3,284406	Si ⁴⁺ 6,11	6,24
Al ₂ O ₃	37,57	37,57	0,73696	2,210870	Al ³⁺ 5,48	5,60
Fe ₂ O ₃	0,20	0,20	0,00250	0,007500	Fe ³⁺ 0,02	0,02
FeO	0,08	0,08	0,00110	0,002227	Fe ²⁺ 0,01	0,01
Cr ₂ O ₃	0,039	0,039	0,0005	0,001539	Cr ³⁺ 0,004	0,004
TiO ₂	0,09	0,09	0,00110	0,004506	Ti ⁴⁺ 0,01	0,01
CaO	0,29	0,29	0,00520	0,010357	Ca ²⁺ 0,04	0,04
MgO	0,58	0,58	0,01440	0,028770	Mg ²⁺ 0,11	0,11
MnO	0,006	0,006	0,00008	0,000160	Mn ²⁺ 0,001	0,001
BaO	0,06	0,06	0,00039	0,000780	Ba ²⁺ 0,003	0,003
Na ₂ O	0,14	0,14	0,00450	0,004500	Na ⁺ 0,03	0,03
K ₂ O	1,30	1,30	0,0280	0,02800	K ⁺ 0,21	0,21
Li ₂ O	0,005	0,005	0,00030	0,00030	Li ⁺ 0,002	0,002
(NH ₄) ₂ O	3,83	3,83	0,14731	0,14731	NH ₄ ⁺ 1,10	1,12
H ₂ O (+ 105 °C)	5,47	6,46	0,71780	0,71780	H 5,34	1,45 = 0,48 H ₃ O ⁺
F	1,11					4,0 = 4,00 (OH, F, Cl)
Cl	0,09					
6,449025						
K ₁ =	$\frac{48}{6,449025}$	= 7,443	Koeficient I = mol. zlomok x K ₁			
K ₂ =	$\frac{44}{5,791358}$	= 7,5975	Koeficient II = mol. zlomok x K ₂			
IV	Si 6,24	VI	Al 3,85	XII	NH ₄ ⁺ 1,12	
	Al 1,75		Fe ³⁺ 0,02		H ₃ O ⁺ 0,48	
	Ti 0,01		Fe ²⁺ 0,01		K 0,21	
	8,00		Cr 0,004		Na 0,03	
			Mg 0,11		Ca 0,04	
			Mn 0,001		Ba 0,003	
			3,995		Li 0,002	
					1,885	

Podľa výšky teploty potrebnej na únik medzivrstvovej vody (100—300 °C) a čpavku (350—700 °C) pri zahrievaní vidieť, že NH_4^+ v medzivrstvovom priestore viažu omnoho väčšie sily ako H_3O^+ . K podobnému uzáveru prišiel aj Wada Koji (1959) pri štúdiu medzivrstvových komplexov halloyzitu s NH_4Cl .

Z literatúry sú známe údaje o možnosti viazania amóniového kationu (fixácie) vo vrstvitých silikátoch. Grunner (V. Eitel 1954) zistil, že v štruktúre vermikulitu môže vrstvy vody nahrádzať sčasti ión NH_4^+ , pričom zamieňajú H_3O^+ . Výsledkom toho je vznik tzv. amónnej sludy. Wada Koji (1959) opisuje medzivrstvový komplex halloyzitu s NH_4Cl , pričom uvádza posunutie bazálneho reflexu (001) z 10,1 na 10,5 Å a reflexu (003) z 3,36 na 3,49 Å. Známa je aj fixácia NH_4^+ iónu na smektity a ílové sludy (R. E. Grim 1953).

Názor na vznik anómnej hydrosľudy

Výskyt amónnej hydrosľudy v metasomatitoch na lokalite Kapka je mineralogickou zvláštnosťou, pretože ide o ojedinelý spôsob takto fixovaného dusíka v prírodných podmienkach. Sledovaná hydrosľuda spolu s böhmitom vytvára základnú kryptokryštalickú zelenosivú hmotu kompaktnej, dosť tvrdej horniny. Predpokladáme, že táto hydrosľuda je produktom pôsobenia pneumatolyticko-hydrotermálnych roztokov na minerály zo skupiny slúd. Roztoky spôsobovali odnos železa a alkálií, príp. vápnika a horčíka, a tým vytvárali predpoklady na fixáciu kationu NH_4^+ v medzivrstvovom priestore sludy. Zdrojom dusíka (amóniového kationu) boli pravdepodobne exhaláty haloidného štádia vulkanizmu (NH_3 , HCl , HF) alebo jeho salmiakové exhaláty (E. K. Lazarenko 1963). Pritom mohli vznikáť výmenné reakcie medzi sludou a roztokmi za súčasnej výmeny, napr. K^+ za NH_4^+ , a odnosu vytesnených iónov vo forme halogenidov. Tento proces mohol prebiehať aj účinkom halogenidov NH_4^+ vzniknutých vzájomnou reakciou NH_3 z exhalátov a halogenidov Al z roztokov, napr. podľa reakcie



o čom svedčí spoločný výskyt böhmitu a hydrosľudy.

Záver

Amónna hydrosľuda je súčasťou horniny vhodnej po termickej úprave na výrobu vysoko žiaruvzdorných (mullitových) hmôt. Pri zistenom priemernom obsahu dusíka v tejto hornine (okolo 0,5 %) možno získať z 1 tony horniny 5 kg NH_3 (čo za normálnych podmienok tlaku a teploty predstavuje objem okolo 6,2 m³). Na základe doterajších poznatkov však nepredpokladáme, že by sa hornina s takýmto obsahom dusíka nachádzala na lokalite v priemyselne zaujímavom množstve.

Cieľom našej práce bolo informovať o tomto unikátnom výskyte amónnej hydrosľudy a zároveň prispieť k riešeniu niektorých genetických otázok týkajúcich sa zaujímavej mineralizácie metasomatitov na lokalite Kapka v centrálnom Vihorlate.

Doručené 7. IV. 1977
Odporučil V. Radzo

LITERATÚRA

- Brown, G. 1965: The x-ray identification and crystal structures of clay minerals (ruský preklad), Moskva, Izd. Mir. 599 s.
- Brown, G. — Norrish, K. 1952: Hydrous micas. *Mineral Mag.*, 29, p. 929—932.
- Derco, J. — Kozač, J. — Očenáš, D. 1977: Nové poznatky o mineralógii na lokalite Kapka v centrálnom Vihorlate. *Mineralia slov.*, 9, s. 185—205.
- Eitel, W. 1954: The physical chemistry of the silicates (ruský preklad). Moskva, Izd. inostr. lit. 1962. 1055 s.
- Grimm, R. E. 1953: Clay mineralogy. New York. Mc Graw—Hill Book. 384 p.
- Horák, M. — Papoušek, D. 1976: Infračervená spektra a struktura molekul. Praha, Akademie. 836 s.
- Lazarenko, E. K. 1963: Osnovy genetičeskoj mineralogii. Lvov, Izd. Lvov. univ. 410 s.
- Lazarenko, E. K. et al. 1963: Minerály Zakarpatja. Lvov, Izd. Lvov. univ. 614 s.
- Michejev, V. I. 1957: Rentgenometričeskij opredelitel' mineralov. Moskva, Gos. nauč. techn. Izd. lit. po geol. 870 s.
- Moenke, H. 1966: Mineral spektren II. Berlin, Akademie Verlag. 150 tab.
- Morrow, B. A. — Cody, I. A. 1976: Infrared studies of reactions on oxide surfaces. *J. phys. chem.*, 80, p. 1995.
- Nakamoto Kazuo 1962: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. New York, Wiley and Sons. 293 p.
- Radzo, V. 1973: Chromatografické a spektrofotometrické štúdium ílových minerálov. *Mineralia slov.*, 5, 1, s. 75—85.
- Threadgold, I. M. 1959: A hydromuskovite with the $2M_2$ structure from Mount Lyell, Tasmania. *Amer. Mineralogist*, 44, p. 488—494.
- Wada Koji 1959: An interlayer complex of halloysite with ammonium chloride. *Amer. Mineralogist*, 44 p. 1237—1247.

The discovery of ammonium hydromica in the Vihorlat Mts. (Eastern Slovakia)

JÁN KOZÁČ — DANIEL OČENÁŠ — JÁN DERCO

During thermal treatment experiments of a type rock, probably of metasomatic origin from Kapka, Vihorlat Mts., Eastern Slovakia the authors of this paper have observed a very interesting phenomenon. They have found, that the rock heated in the temperature range from 350 to 700 °C evolved NH_3 gas (approx. 5 to 10 g. NH_3 per 1 kg of rock).

The rock is pale grey to green with occasional pink, blue or dark grey patches, massive, „hard“, fine-grained to cryptocrystalline. Breccia — like structure may sometimes be also observed. Cryptocrystalline greyish-green mass of hydromica along with some admixed boehmite, occasionally diaspre, natural mullite and chlorite predominates in this rock type. In the greyish to green groundmass of hydromica and boehmite the following minerals have been found as coloured inclusions: topaz, andalusite, diaspre, natural mullite, corundum, dumortierite, tourmaline, quartz, fluorite, rutile and some other accessory minerals. Chemical analyses and the semiquantitative mineralogical composition of the rock and the separated samples of coloured inclusions are listed in Table 1.

The content of nitrogen in the rock has been determined (using the Kjeldahl and chromatographic C, N, H analyser 185-Hawlett—Packard methods) in abundance of 0.36—0.6 and 0.75—0.93 % respectively.

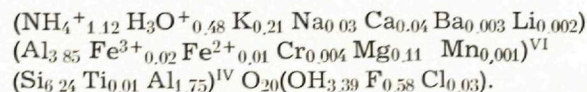
Many mineralogical, chemical and technological experiments have been done in order to solve the problem of the nitrogen occurrence in the rock.

Chemical analyses of separated samples have shown the content of nitrogen as closely proportional to the relative abundance of hydromica in these samples. No other correlation has been found possible. The highest nitrogen content (up to 1.86 %) was found in very fine grained samples, that were obtained after passing the suspension of ground rock through FILTRÁK, № 390 filter paper. Chemical and x-ray analyses have shown, that these fine particles were composed of 90 % hydromica and 10 % boehmite. No organic matter or free ammonium salts have been found. Chemical analyses and mineralogical composition of the fine particles passing through the filter paper are listed in Table 1, column 7.

Detailed chemical and mineralogical studies of the fine particles containing about 90 % of hydromica (such as: x-ray diffraction analyses, differential thermal analyses, infrared spectroscopy, cation exchange capacity etc.) showed the presence of nitrogen predominantly as NH_4^+ cation at the interlayer spaces of hydromica. The hydromica has low alkali content due to the replacement of a substantial part of interlayer potassium ion for NH_4^+ . The bonding forces between NH_4^+ and hydromica at the interlayer spaces are greater than those between the interlayer water (H_2O^+) and the hydromica.

Hydroxyl water (OH) is partly replaced by a fluorine ion and possibly to some negligible extent by chlorine ion.

Using the method of Brown and Norrish (1952) the following structural formula (see also Table 6) of ammonium hydromica, was obtained:



Cation exchange capacity of this NH_4 -hydromica was found to be between 10 and 16 me NH_4^+ per 100 g. of dry sample.

It is supposed that the volcanic exhalations of a „haloid stage“ of volcanism was the source of ammonia during the rock forming process. The theory of genesis of the ammonium hydromica and boehmite in the mineral assemblage is also discussed. It is assumed that the boehmite formed due to the reactions of ammonia (from the post volcanic exhalations) with the Al-rich solutions (containing Al-halogenides).

The aim of this paper is to inform about the unique occurrence of ammonium hydromica in the Vihorlat Mts. and also to contribute to the elucidation of the mineralogy and genesis of this interesting mineralization.

Preložil J. Kozáč