

Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

О МАГНЕЗИО-ГЛИНОЗЕМНЫХ ГИДРОСИЛИКАТАХ ИЗОМОРФНОГО РЯДА СЕРПЕНТИН — ПАРАКАОЛИНИТ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 6 V 1947)

1. В 1937 г. нами была предложена классификация глинистых гидросиликатов (1,2), в которой выделялась и обширная группа минералов, имеющих слоистые решетки и образующих магнезио-глиноземные изоморфные ряды с эквивалентными замещениями типа $Mg_3—Al_2$. Одним из них, в частности, был ряд серпентин — каолинит. Помимо химического сходства крайних членов этого ряда, выделение его имело основания в общих рентгеноструктурных исследованиях слюд и слюдopodobных минералов Паулинга (1930) и др. Однако, при разноструктурности серпентина (пространственная группа C_{2h}^6 или C_{2h}^3) и каолинита (простр. гр. C_s^4) соединение, по своему составу аналогичное каолиниту и изоструктурное серпентину, мы назвали „паракаолинитом“ (3). Шибольд (4), рассматривая участвующие в построении хлоритов молекулы $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ и $Al_4(OH)_6[Si_4O_{10}]$, отметил, что „первая формула отвечает хорошо известной серпентиновой молекуле, а вторая . . . в чистом виде в природе, повидимому, не встречается, но лишь в изоморфной смеси с серпентиновой молекулой“.

Агџа (5) в результате рентгеновских исследований пришел к выводу, что элементарная ячейка антигорита имеет пространственную группу $C_{2h}^3 = C2/m$, т. е. антигорит имеет ту же самую структуру, что и хризотил, обнаруживая полярное расположение каолиноподобных листов из атомных слоев.

Таким образом имеем:

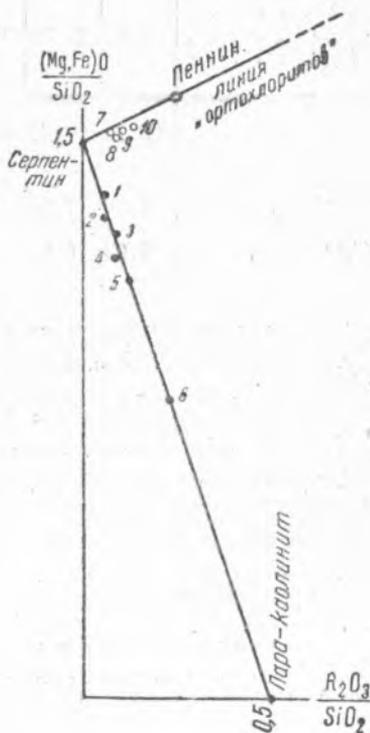
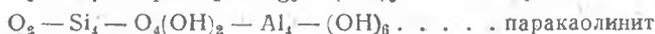


Рис. 1. Диаграмма состава минералов ($R_3''—R_3'''$)—изоморфного ряда серпентин—паракаолинит

Слои эти располагаются параллельно плоскости (001).

2. При минералого-геохимических исследованиях серпентинитов Сев. Кавказа и генетически связанных с ними постериорных образований, нами были обнаружены минералы, по своему химическому составу промежуточные между серпентином и паракаолинитом (3). Ревизия литературных данных позволила установить под различными названиями еще несколько минералов, относящихся к этому же изоморфному ряду (табл. 1).

Таблица 1

Анализы магнезио-глиноземных гидросиликатов

Компоненты	I группа						II группа			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	40,34	42,42	42,54	42,89	33,58	43,52	36,88	37,15	37,85	38,03
Al ₂ O ₃	0,65	3,85	5,68	4,00	—	16,88	1,55	5,60	6,20	8,20
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	1,02	—	—	—
Fe ₂ O ₃	5,31	—	1,06	4,03	11,16	следы	3,90	1,10	1,10	1,34
FeO	0,27	7,07	0,74	5,77	45,19	»	4,09	8,80	2,20	1,29
MgO	37,13	32,63	35,57	30,98	—	23,78	35,47	32,80	37,65	38,70
CaO	—	—	0,13	—	—	2,22	1,26	0,10	1,20	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	} 2,50	}	0,29	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—				—	—
+ H ₂ O	16,02	13,50	13,26	12,19	10,07	11,10	15,82	13,70	13,70	12,89
- H ₂ O	—	—	0,38	—	—	—	—	0,46	—	—
	99,72	99,47	99,36	99,86	100,00	100,00	99,99	100,00	99,90	100,45
R''O : SiO ₂	1,36	1,29	1,26	1,19	1,13	0,81	1,53	1,52	1,53	1,54
R''' ₂ O ₃ : SiO ₂	0,06	0,06	0,09	0,09	0,13	0,23	0,075	0,10	0,11	0,14

1. Хризотил — тонковолокнистый, однородный, без признаков изменения; из серпентинитов вблизи зоны выветривания; Баженово, Урал; Н. С. Курнаков и В. В. Черных, 1928.

2. Пикролит — зеленый, в тонких пластинках, из черной диабазовой породы; Triebes, Gera; K. Liebe, 1870.

3. Алюмо-хризотил — светлозеленый, в длинных жестких уплощенных волокнах; из серпентинита вблизи его контакта с более молодыми гранитами; р. Маркопидж, Сев. Кавказ; Д. П. Сердюченко, 1945.

4. Метаксит — зеленый, плотный; уд. в. 2,638; из ультрабазитов; Amelose, Hessen; R. Brauns, 1897.

5. Гриналит — черно-зеленый, плотный или агрегатно-волокнистый, N_g 1,685, N_p 1,674; из железорудной формации Верхнего озера; Biwabie, Minn., USA; J. W. Gruner, 1936.

6. Риколит — белый, голубоватый или светлозеленый, волокнистый или плотный; образует участки в серпентинитах и является «разновидностью серпентина»; New Mexico, USA; F. A. Jones, 1904.

7. Хлорит — зеленовато-серый, между хромитом и вмещающим перидотитом. В связи с необычностью (для хлоритов) химического состава автор отмечает, что «химические данные говорят за то, что он ничего общего с группой хлоритов не имеет». Халияво, Урал; месторождение № 6; А. Г. Бетехтин, 1940.

8. Серпентин — темный, масляно-зеленый; уд. в. 2,53; Porthala Cove, Cornwall; J. H. Collins, 1881.

9. Антигорит — плотный, серовато-зеленый; Урал, Баженово; Н. С. Курнаков и В. В. Черных, 1926.

10. Антигорит — светлозеленый; Урал, Баженово; там же 1926.

В шести анализах I группы минералов содержание R''O понижается одновременно с увеличением в них количества R'''O₃, соответственно замещению в октаэдрических слоях R₃'' на R₂'''. Относительное (молекулярное) количество SiO₂ и H₂O (+) остается при этом без изменения.

На диаграмме (рис. 1) с координатными осями R''O/SiO₂ и R₂'''O₃/SiO₂ фигуративные точки состава этих минералов почти точно ложатся на прямую магнезио-глиноземного изоморфного ряда серпентин — паракаолинит. Все минералы отвечают эмпирической формуле этого ряда: $[R'', R_{2/3}''']_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$, совпадающей с его рентгенострук-

турной формулой. В настоящее время в этом ряду известны пока минералы, примыкающие к серпентину. Наиболее богат паракаолинитовой молекулой риколит, содержащий 54,0 % мол. антигорита и 46,0 % мол. паракаолинита.

Рентгеноструктурные формулы минералов (по Паулингу) рассчитаны нами по „безводному“ веществу на 14 кислородов.

1. $[\text{Si}_{3,95}\text{Al}_{0,02}] [\text{Al}_{0,02}\text{Fe}_{0,39}''']^{0,41} [\text{Fe}_{0,02}''\text{Mg}_{5,42}]^{5,44} (\text{OH})_{10}\text{O}_9$
2. $\text{Si}_{4,06} \quad \text{Al}_{0,44} \quad [\text{Fe}_{0,56}''\text{Mg}_{4,66}]^{5,22} (\text{OH})_8\text{O}_{10}$
3. $\text{Si}_4 \quad [\text{Al}_{0,61}\text{Fe}_{0,08}''']^{0,69} [\text{Fe}_{0,06}''\text{Mg}_{4,00}]^{4,06} (\text{OH})_8\text{O}_{10} \cdot \text{Ca}_{0,02}$
4. $\text{Si}_{4,06} \quad [\text{Al}_{0,46}\text{Fe}_{0,28}''']^{0,74} [\text{Fe}_{0,46}''\text{Mg}_{4,37}]^{4,83} (\text{OH})_8\text{O}_{10}$
5. $\text{Si}_4 \quad \text{Fe}_{1,00}'' \quad \text{Fe}_{4,50}'' \quad (\text{OH})_8\text{O}_{10}$
6. $\text{Si}_4 \quad \text{Al}_{1,82} \quad \text{Mg}_{3,25} \quad (\text{OH})_6\text{O}_{11} \cdot \text{Ca}_{0,22}(\text{Na},\text{K})_{0,17}$

В расчеты формул нами не вводятся Ca, Na и K, в большинстве случаев — обменные ионы в слоистых решетках. Количество их незначительно. Ti также не учитывается, так как он легко поддается гидролизу и удаляется из решетки тонкослоистых и дисперсных минералов, образуя при этом рутил, анатаз и «лейкоксен». Обращает внимание значительное колебание в содержании OH-групп.

3. Сельфридж (14) исследовал X-лучами около 100 образцов различных серпентиновых минералов (серпентинов, антигоритов, хризотилов, пикролитов, метакситов и др.), в том числе содержащих относительно много Al_2O_3 , и их рентгеновская структура оказалась идентичной, за исключением небольших колебаний в интенсивности линий дебайеграмм в результате различной кристалличности минералов, некоторых вариаций их состава и условий съемки. Грунер (13) произвел сравнительное изучение порошковых рентгенограмм гриналита, а также типичного антигорита, пикролита и благородного серпентина. Все рентгенограммы оказались совершенно одинаковыми, и автор назвал исследованный им гриналит «железистым серпентином». По нашему расчету, минерал этот содержит 74,9 % мол. ферроантигорита и 25,1 % мол. параферрикаолинита.

Почти для всех рассмотренных минералов характерна их генетическая связь с серпентинитами. Во всех случаях в решетке серпентина часть магния замещается алюминием (и Fe'''). Присутствие последних в составе серпентиновых минералов связано или с наличием алюминия и железа (Fe''') в первоначальных ультраосновных породах (наследственность), или обусловлено их привнесением в условиях авто- или алло-гидротермальных процессов или седиментации.

Отличаясь друг от друга по валовому химическому составу и отчасти по внешнему облику и свойствам, рассмотренные минералы получили различные названия. В действительности же все они имеют одинаковую химическую конституцию, относятся к одному изоморфному ряду, а их переменный химический состав и колебания в свойствах обусловлены изоморфными замещениями: а) $\text{Al} - \text{Fe}''' - \text{Cr}$; б) $\text{Mg} - \text{Fe}'' - \text{Ni} (- \text{Zn} - \text{Li})$; в) $\text{R}_3'' - \text{R}_2''$. В кремнекислородных листах слоистых решеток этих минералов кремний совсем или почти совсем не замещается на $\text{Al}(\text{Fe}''', \text{Cr})$.

4. Вторая группа минералов генетически также связана с серпентинитами, но в ней изменение нормального состава серпентина обусловлено появлением и возрастанием количества Al_2O_3 и его аналогов, одновременно с уменьшением при этом количества SiO_2 и MgO (и их аналогов).

Рентгеноструктурные формулы рассчитаны по «безводному» веществу на 14 кислородов:

7. $[\text{Si}_{3,81}\text{Al}_{0,18}]^{4,00} [\text{Cr}_{0,09}\text{Fe}^{'''}_{0,30}]^{0,39} \text{Mg}_{5,51} (\text{OH})_{10}\text{O}_9$
8. $[\text{Si}_{3,63}\text{Al}_{0,37}]^{4,00} [\text{Al}_{0,28}\text{Fe}^{'''}_{0,08}]^{0,36} [\text{Fe}^{''}_{0,72}\text{Mg}_{4,70}]^{5,52} (\text{OH})_8\text{O}_{10}$
9. $[\text{Si}_{3,57}\text{Al}_{0,43}]^{4,00} [\text{Al}_{0,37}\text{Fe}^{'''}_{0,08}]^{0,45} [\text{Fe}^{''}_{0,17}\text{Mg}_{5,37}]^{5,54} (\text{OH})_8\text{O}_{10}$
10. $[\text{Si}_{3,54}\text{Al}_{0,46}]^{4,00} [\text{Al}_{0,43}\text{Fe}^{'''}_{0,09}]^{0,52} [\text{Fe}^{''}_{0,10}\text{Mg}_{5,36}]^{5,46} (\text{OH})_8\text{O}_{10}$

Здесь имеет место начальная стадия изоморфного замещения типа $\text{Al}_2\text{—MgSi}$, когда $\text{Al} \rightarrow \text{Al}$ замещают Mg в октаэдрическом и Si в тетраэдрическом слое. Процесс идет в направлении образования „ортохлоритов“.

Поступило
6 V 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. П. Сердюченко, Тезисы докладов 17 Междунар. геол. конгр., 1937, стр. 239. ² Д. П. Сердюченко, Учен. зап. Ростов. ун-та, 10, 1 (1937). ³ Д. П. Сердюченко, ДАН, 46, № 3 (1945). ⁴ Э. Шибольд, Сборн. Основные идеи геохимии, в. 3, 1937. ⁵ E. Aruja, Miner. Mag., No. 188, 65 (1945). ⁶ J. W. Gruner, Amer. Miner., 21, No. 7, 449 (1936). ⁷ F. A. Jones, New-Mexico Mines and Minerals, 1904, p. 257. ⁸ S. A. Northrop, Minerals of New-Mexico, 1944, p. 276. ⁹ H. Leitmeyer, Doelter's Handb. d. Mineralchemie, 2, H. 1, 397 (1914). ¹⁰ Н. С. Курнаков и В. В. Черных, Зап. Мин. об-ва, в. 1, 183 (1926). ¹¹ Н. С. Курнаков и В. В. Черных, там же, в. 1, 61 (1928). ¹² А. Г. Бетехтин, Сборн. Хромиты СССР, 2, 1940, стр. 350. ¹³ J. W. Gruner, Z. f. Kristall., 83, 75 (1932). ¹⁴ G. C. Selfridge, Amer. Miner., 21, No. 8, 465 (1936).