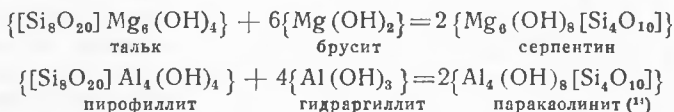


Д. П. СЕРДЮЧЕНКО

О ХИМИЧЕСКОЙ КОНСТИТУЦИИ ХЛОРИТОВ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 23 IV 1948)

1. Слоистые решетки хлоритов состоят из чередования слюдоподобных и бруситоподобных слоев:



Паулинг⁽²³⁾ вывел для хлоритов общую структурную формулу: $X_m Y_4 O_{10} (\text{OH})_8$, где $4 \leq m \leq 6$, Y—катионы (4)-координации (Si, Al, Fe³⁺), а X—катионы (6)-координации (Al, Cr, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg, Ni и др.).

2. Рассмотрение многочисленных химических анализов хлоритов и рентгеноструктурных формул показало, что в тетраэдрических слоях количество атомов Si колеблется от 4 почти до 2, причем места кремния замещаются главным образом Al и реже Fe³⁺, которое, однако, в ряде случаев играет в этом замещении существенную роль.

Количество катионов (6)-координации у хлоритов также сильно колеблется: во многих случаях оно (а) равняется или (б) значительно ниже 6; вопреки формуле Паулинга, оно в некоторых хлоритах (табл. 1, анализ 9) превышает 4 единицы, несмотря на то, что все позиции в октаэдрических слоях заняты R³⁺; в ряде случаев (в) оно значительно выше 6 (табл. 1).

На рис. 1 с параметрами R²⁺O/SiO₂ и R₂³⁺O₃/SiO₂ точки состава хлоритов а лежат в непосредственной близости или на самой линии Sp—At; точки хлоритов б—значительно ниже этой линии; хлоритов в—выше этой линии.

3. Чермак⁽²⁶⁾, кроме хлоритов иного состава, выделил „ряд ортохлоритов“ (Sp—At), приписав ему изоморфные замещения типа AlAl—MgSi. Винчелл^(27,28) уже все без исключения хлориты рассматривает как члены изоморфного ряда антигорит—амезит (Ant—At). Имеющийся у многих хлоритов избыток R₂³⁺O₃, не укладывающийся в формулы типа Sp—At, он объясняет вторичным образованием Fe₂O₃ от окисления FeO. Эта концепция Винчелла и построенная на ее основе классификация хлоритов не охватывают всех относящихся сюда фактов, упрощая и искажая в действительности более сложные природные явления. Искусственный пересчет в анализах хлоритов (с недостатком R²⁺O до „ортохлоритового“ состава) всего Fe₂O₃ на FeO во многих случаях все-таки не позволяет поместить якобы окислившийся минерал в ряд Sp—At, а часто такие хлориты совсем или почти совсем не содержат Fe₂O₃ (табл. 1, анализы 1, 4, 6, 9, 19).

С другой стороны, многие хлориты не укладываются в ряд Sp—At вследствие избытка в их составе $R''O$ (MgO, FeO) (табл. 1, анализы 10, 14, 19, 20).

Сам амезит (крайний член „ряда“) и некоторые кронштедтиты имеют каолинитовую структуру (^{18, 21, 30}), отличную от структуры

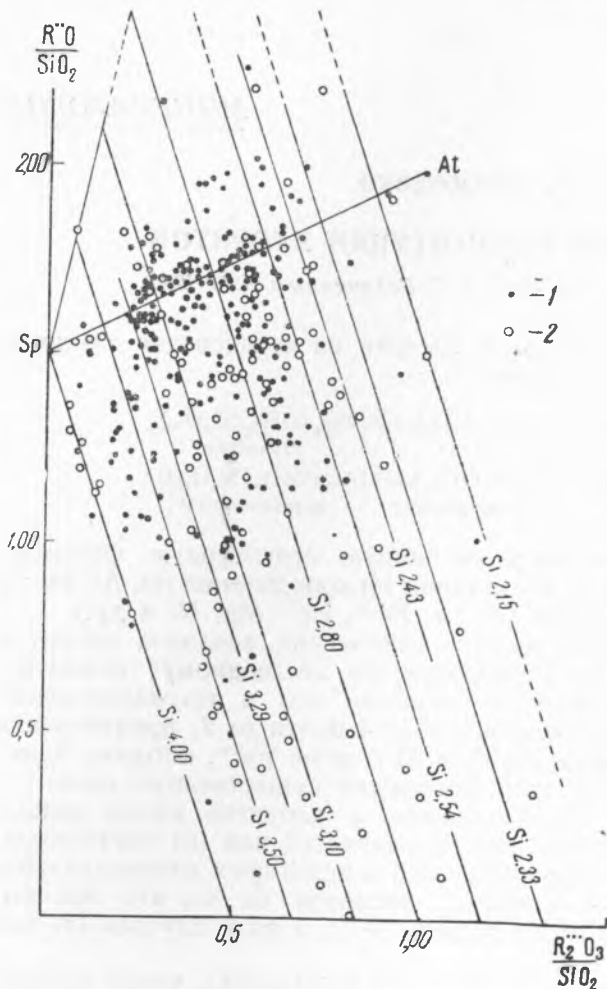


Рис. 1. 1—по анализам до 1927 г., 2—по новым данным

других „ортохлоритов“. Структура последних не отличается от структуры хлоритов, расположенных (рис. 1) вне линии Sp—At, за исключением, может быть, некоторых шамозитов (^{16, 19, 20}). Таким образом, „ортохлориты“ являются частью большой группы хлоритовых минералов, подчиняясь не своим особым, а общим для нее закономерностям состава и структуры.

4. При постоянстве кислородного каркаса в решетке хлоритов уменьшение в их тетраэдрических слоях количества Si сопровождается увеличением числа катионов (6)-координации так, что в решетке полностью компенсируется недостаток положительных зарядов, вызванный заменой части Si на R''' . Каждому тетраэдрическому слою определенного состава соответствует более или менее значительная группа хлоритов, отличающихся друг от друга

по составу своих октаэдрических слоев. При этом изменения в содержании R''' - и R'' -ионов (6)-координации от минерала к минералу закономерно связаны с изоморфным замещением $R_2''' - R_3''$ как это имеет место в слюдах (¹⁵), монтмориллонитах (¹³), палыгорскитах (¹¹) и др.

На диаграмме с параметрами R''/Si^* и R'''/Si^* („ $Si^* = Si + Al^{IV} + Fe^{IV} = 4$ “) точки состава хлоритов ложатся вдоль прямой линии серпентин—паракаолинит, отодвигаясь от нее параллельно по мере уменьшения Si в тетраэдрических слоях и одновременного возрастания числа катионов (6)-координации: ($Si=4$) $6R'' - 4R'''$; ($Si=3,1$) $6,45R'' - 4,30R'''$; ($Si=2,56$) $6,72R'' - 4,48R'''$ и т. д. Хлориты с $R'' + R'''$ в октаэдрических слоях более 6 имеют нормальную рентгеновскую структуру (¹⁸). Положение этих добавочных (сверх 6) катионов в структуре хлоритов еще не ясно. Возможно, что они размещены

в центрах гексагональных колец SiO₄-тетраэдров, подобно положению Ca в маргарите (18).

5. Расчеты очень многих надежных анализов хлоритов показали значительные колебания в содержании (ОН)-групп, которые частично замещаются (эквивалентно) кислородом; часть мест (ОН) в структуре хлоритов остается при этом свободной (18). Случаи избытка + H₂O довольно часты, но природа ее нуждается в изучении.

6. Каждая группа хлоритов с постоянным тетраэдрическим и переменными октаэдрическими слоями образует определенный (R₃ — R₂)-изоморфный хлоритовый ряд. Такие изоморфные ряды (рис. 1) охватывают все обширное поле хлоритов, включая и „ортохлориты“. Количество таких изоморфных рядов соответствует количеству возможных вариаций в составе тетраэдрических слоев; оно может практически зависеть от детальности классификационного расчленения хлоритов, сильно возрастая, если учитывать отдельно замещения Si на Al, на Fe³⁺, на (Al, Fe³⁺). Различное содержание (ОН)-групп, количество R²⁺O и R₂O₃ в октаэдрических слоях (слодоподобных и бруси-топодобных), содержание в них отдельных компонентов (Fe³⁺, Al, Cr, Fe²⁺, Ni, Mg и др.) должны лечь в основу более дробных подразделений.

Изоморфные ряды хлоритов отличаются друг от друга не только химически, но и структурно (16, 18): с уменьшением в тетраэдрических слоях Si⁴⁺,

замещаемого Al³⁺, возрастает их (—)-заряд, они плотнее связываются с октаэдрическими слоями, и величина *c* в решетке уменьшается (табл. 1). С возрастанием количества Al^{IV} закономерно повышается растворимость SiO₂ хлоритов (от пеннина к корундофиллиту) (16), увеличивается удельный вес минералов, в общем повышается свето-

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Si	4,00	3,70	3,55	3,54	3,49	3,39	3,33	3,22	3,16	3,06	3,02	2,75	2,71	2,65	2,62	2,62	2,51	2,46	2,42	2,34	2,15
Al	—	0,18	0,45	0,46	0,56	0,68	0,77	0,78	0,84	0,94	0,98	—	1,29	1,35	0,81	1,38	1,49	1,54	1,58	1,66	1,85
Fe ³⁺	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,57	—	—	—	—	—	—
Al	0,81	—	2,29	1,87	0,76	0,72	0,98	1,26	4,26	—	0,93	1,04	1,35	0,93	—	1,44	0,96	2,17	0,98	1,23	0,43
Fe ³⁺	—	0,17	0,91	0,35	0,18	0,23	0,29	0,42	—	0,14	0,04	0,20	0,18	0,12	4,16	нет	0,33	0,05	—	0,25	2,62
Cr	—	—	0,09	0,02	—	1,62	—	—	—	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ΣR ³⁺	0,81	0,26	3,22	2,22	0,94	1,97	1,27	1,68	4,26	0,64	0,97	1,24	1,53	1,05	4,16	1,44	1,29	2,22	0,98	1,48	3,05
Fe ²⁺	0,56	0,34	1,14	2,34	2,16	0,7	0,26	0,06	—	0,05	0,29	0,49	3,37	1,38	0,25	3,00	0,36	1,87	2,26	1,12	1,83
Mn	—	—	—	0,01	0,13	0,04	—	—	—	—	0,01	0,02	0,04	0,09	0,04	—	—	0,02	0,04	—	0,02
Ni	—	—	—	—	—	—	0,39	0,59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	4,05	5,30	0,11	0,42	2,53	3,13	3,71	3,09	—	5,50	4,71	4,18	0,93	3,66	—	1,55	4,44	1,46	2,67	3,40	0,29
Ca	—	—	0,14	0,08	—	0,12	—	0,14	0,08	—	—	—	0,01	—	—	—	—	0,70	0,36	0,11	0,18
ΣR ²⁺	4,61	5,78	1,34	2,89	4,35	3,40	4,56	3,87	—	5,5	5,01	4,69	4,35	5,13	0,29	4,55	4,80	3,42	5,33	4,63	2,32
ΣR ³⁺	5,42	6,04	4,56	5,11	5,79	5,37	5,77	5,55	4,26	6,19	5,98	5,93	5,88	6,18	4,45	5,99	6,09	5,64	6,31	6,11	5,37
ОН	8,2	10,6	7,6	4,2	6,8	7,6	7,4	8,2	8,4	9,2	7,6	7,6	7,8	8,0	9,6	7,8	7,6	5,0	5,2	8,0	5,8
O	9,9	8,7	10,2	11,9	10,6	10,2	10,3	9,9	9,8	9,4	10,2	10,2	10,1	10,0	9,2	10,1	10,2	11,5	11,4	10,0	11,1
c в Å	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

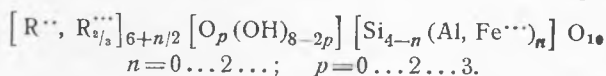
1 — термофилит, Финляндия (2); 2 — хлорит, Халмаво, Урал (3); 3 — делессит, Алапаевск, Урал (3); 4 — делессит, Тарбагатай, Е. Рудкевич, 1936; 5 — дилбанит, Солпесит, США (2); 6 — кемемерит, Сев. Швеция (2); 7 — шухарит, Силезия (4); 8 — клинохлор, никелевый, Кемпер-сай (9); 9 — хлорит, Нагольный край, Донбасс (3); 10 — ролюхром, Белен, Сев. Кавказ (2); 11 — клинохлор, Веглштейн (2); 12 — клинохлор, Нижне-Исетская дача, Урал (9); 13 — диланит, Согдвал (2); 14 — пикохлорит, Шотландия (2); 15 — маккенсит, Морания (3); 16 — рипидолит, Казбек (9); 17 — грохит, Игановск, Урал (2); 18 — хлорит, Венгрия, Сев. Урал (2); 19 — прохлорит, Тимбулф, США (2); 20 — корундофиллит, Честер, США (2); 21 — тюрингит, Schwarzenbach Бавария (2); 22 — 30).

преломление. Оптические свойства хлоритов находятся, однако, в сложной зависимости от многообразных изоморфных замещений, как это имеет место в слюдах⁽¹⁵⁾.

Как показано нами⁽¹⁴⁾ для ряда серпентин — паракаолинит ($Si=4$) и для ряда стривовита ($Si=3,1$), замещения $R_3^{2+} - R_2^{3+}$ в октаэдрических слоях могут происходить в хлоритовых структурах (как и в монтмориллонитовых) минералах при постоянном содержании Si в тетраэдрическом слое, т. е. замещение Mg на Al не связано с замещением Si на Al .

Для всех $R_3^{2+} - R_2^{3+}$ -изоморфных хлоритовых рядов количество катионов (6)-координации всегда равно 6 у „ортохлоритов“, где $R_{IV}^{3+} = R_{VI}^{3+}$. В этих случаях формально имеет место $AlAl - MgSi$. На основании изложенного следует сделать вывод, что „ряд ортохлоритов“ является мнимым.

7. Для всех хлоритов мы выводим общую структурную формулу:



Разнообразие валового химического состава хлоритов связано с изоморфными замещениями:

- 1) $Mg - Fe^{2+} - Ni - Mn^{2+}$, 2) $Al - Fe^{3+} - Cr - (Mn^{3+})$,
3) $Si - Al - Fe^{3+}$, 4) $Mg_3 - Al_2(R_3^{2+} - R_2^{3+})$.

8. $R_3^{2+} - R_2^{3+}$ -изоморфные ряды хлоритов с разным составом тетраэдрических листов можно сопоставить с производными многочисленных многоосновных хлоритовых кислот В. И. Вернадского^(1,2).

Хотя наши представления о конституции хлоритов (изоморфизм $R_3^{2+} - R_2^{3+}$, исключаяющий наличие „продуктов присоединения“, двоякая кристаллохимическая роль Al и др.) существенно отличаются от взглядов В. И. Вернадского, его точка зрения близка нашей в том отношении, что хлоритовые минералы рассматривались им как „изоморфные смеси в пределах солей одних и тех же многоосновных кислот“ (соответствующих различным тетраэдрическим слоям), а не в пределах „разных по формуле соединений“ ($Sp - At$ Чермака и Винчелла).

Поступило
21 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Вернадский, Минералогия, II, 1912, стр. 420—423. ² В. И. Вернадский, Очерки геохимии, 1934, стр. 127. ³ А. Г. Бетехтин, Хромиты СССР, 2, 1940, стр. 330. ⁴ Г. С. Грицаенко, Минерал. сырье, 5, 41 (1936). ⁵ В. И. Искюль, Хлориты, 1917, стр. 1—310. ⁶ Л. Л. Иванов, Изв. Акад. Наук, 621 (1916).
⁷ Б. П. Кротов, Железородные месторождения алапаевского типа, II, 1936.
⁸ Н. С. Курнаков и В. В. Черных, Зап. Минер. об-ва, 55, 1, 183 (1926).
⁹ Я. В. Самойлов, Минералогия жил Нагольного кряжа, 1908. ¹⁰ Д. П. Сердюченко, Уч. зап. Ростовск. ун-та, 3 (1935). ¹¹ Д. П. Сердюченко, там же, 10, 1 (1937). ¹² Д. П. Сердюченко, ДАН, 57, № 2 (1947). ¹³ Д. П. Сердюченко, Зап. Минер. об-ва, 76, № 3 (1947). ¹⁴ Д. П. Сердюченко, ДАН, 58, № 9 (1947); 60, № 3 (1948). ¹⁵ Д. П. Сердюченко, ДАН, 59, № 3 (1948). ¹⁶ F. A. Bannister and W. F. Whittard, Miner. Mag., 27, 99 (1945). ¹⁷ G. L. Dschang, Chem. d. Erde, 6, 416 (1931). ¹⁸ J. W. Gruner, Am. Miner., 29, No. 11—12, 422 (1944). ¹⁹ A. F. Hallimond, Miner. Mag., 25, 441 (1939). ²⁰ H. Jung, Chem. d. Erde, 5, 182 (1930); 6, 275 (1931). ²¹ R. C. McMurchy, Z. Krist., 88, 420 (1934).
²² J. Orceel, Bull. Soc. franç. minéral., 50, No. 3—6, 75 (1927). ²³ L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 578 (1930). ²⁴ T. Rietz, Geol. Föhr. i Stockholm Föhr., 57, 2 (1935). ²⁵ E. V. Shannon, Proc. U. S. Nat. Mus., 58, 371, 469 (1921). ²⁶ G. Tschermak, Die Chloritgruppe, 1891, ²⁷ A. N. Winchell, Am. Miner., 21, 642 (1936).
²⁸ A. N. Winchell, Am. J. Sci., 11, 284 (1926). ²⁹ F. Kretschmer, Arch. f. Lagerstättenforschung, 24, 68 (1917). ³⁰ S. B. Hendricks, Am. Miner., 24, 529 (1939).