

УДК 620.181:549.623.9

МИНЕРАЛОГИЯ

В. А. ШИТОВ, Н. В. КОТОВ, НГУЕН ТАТ ЧАМ

**СТРУКТУРНАЯ ПРЕЕМСТВЕННОСТЬ ПРИ ПРЕОБРАЗОВАНИИ
МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА В СЕРПЕНТИНЫ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 25 V 1973)

В последние годы обнаружен интересный тип трансформационных реакций гидротермального минералообразования, протекающих с наследованием новообразованиями структур исходных материалов (⁽¹⁻³⁾ и др.). Так, например, в К-хлоридных растворах под давлением разупорядоченный в плоскости базиса метагаллуазит преобразуется преимущественно в разупорядоченную К-слюду, $1T_k$ -каолинит — в слюду $1M$, а $2M_1$ -диккит — в слюду $2M_1$. ⁽³⁾ Это выявляет трехмерную структурную преемственность при переходе от двух- к трехэтажным диоктаэдрическим силикатам. Ниже предпринята попытка проследить аналогичные преобразования диоктаэдрических двухэтажных минералов группы каолинита в двухэтажные триоктаэдрические серпентины. Опыты проводились в Лаборатории высоких температур и давлений Института земной коры Ленинградского университета в реакторах с холодным затвором ⁽⁴⁾ при $T=150-650^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ атм. Во всех опробованных смесях чистых природных метагаллуазитов (михаловецкого и караобинского), просяновского каолинита, туromгинского диккита и накрита с MgO , MgCl_2 и MgCO_3 для реакции каолинитовый минерал+ Mg^{2+} -серпентин+ Al^{3+} синтез серпентинов лучше всего осуществлялся в Mg-карбонатной среде со 100% выходом продукта уже за 1 сутки при $250^\circ \leq T \leq 550^\circ$ и $P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ атм. Идентификация фаз проводилась методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-1, кафедра кристаллографии Ленинградского университета), электронной микроскопии (JEM-6A, рентгеновская лаборатория Всесоюзного геологического института) и электронографии (400 кВ-электронограф, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР).

Установлено, что процессы формирования новообразований по разным исходным материалам несколько различаются. Так, трубки метагаллуазита расщепляются на пластинки, удлиненные по b, и замещаются гексагонами серпентина с постепенным совершенствованием формы последних и укрупнением во все более продолжительных опытах (рис. 1a). В низкотемпературных (≤ 250) опытах по каолиниту кристаллы серпентина развиваются как бы участками, так что удается разделять серии рефлексов 060 исходной ди- и новообразованной триоктаэдрических фаз при микродифракции от агрегатов по расщеплению 5-го от центра кольца микродифракционной картины; ориентировка кристаллографических осей исходной и новообразованных фаз сохраняется. При повышенной скорости синтеза (450°) некоторые гексагоны каолинита замещаются по периферии более темными на просвет в электронном микроскопе агрегатами серпентина с образованием венцовой структуры (рис. 2б). Методом угольных реплик выявляется, что центральные части таких сростков сильно утонченные или полые. Это свидетельствует о лучшей растворимости здесь пластинок исходного материала, вероятно вследствие изначально большей концентрации дефектов различного типа. По диккиту (рис. 1в) и накриту (рис. 1г) также образуются пластинчатые серпентины, но со значительной общей

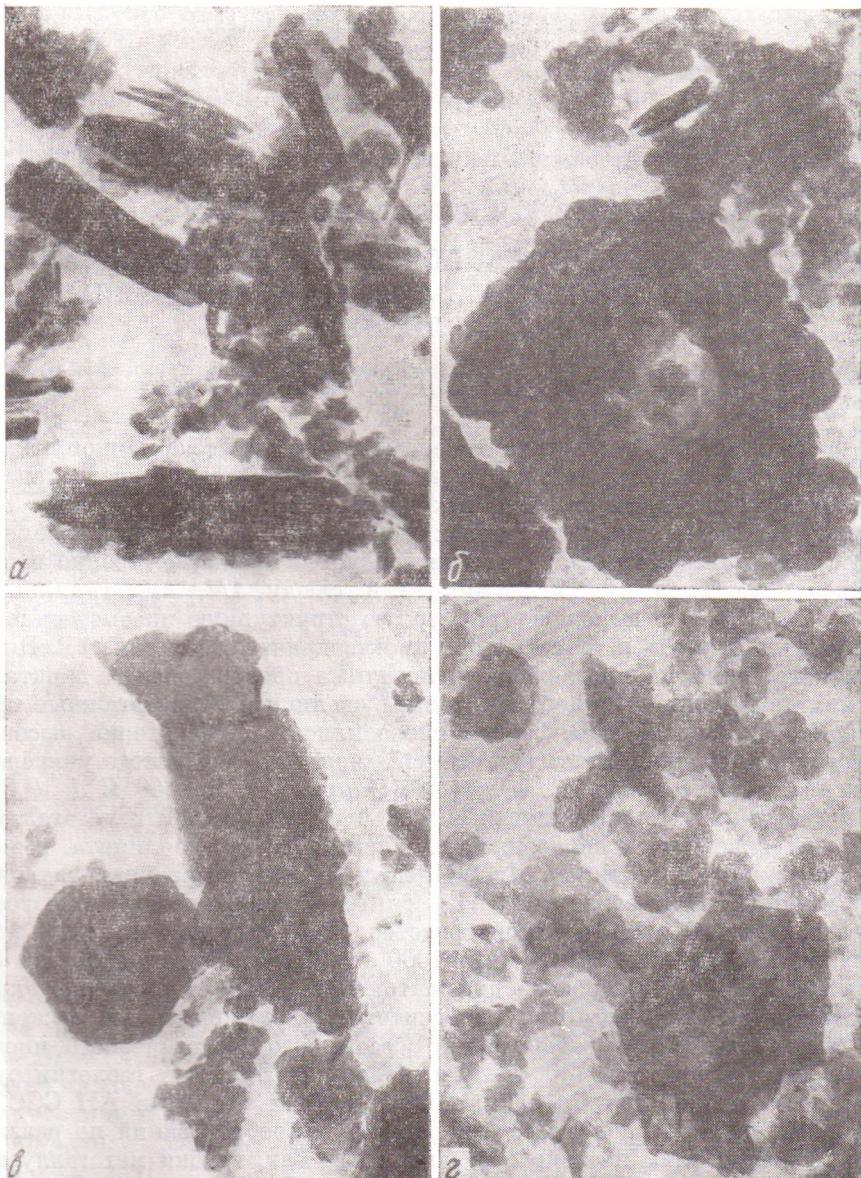


Рис. 1. Характер замещения (Al, Mg)-серпентинами минералов группы каолинита в гидротермальных условиях ($P_{\text{H}_2\text{O}}=1000 \text{ кг}/\text{см}^2$, добавка MgCO_3). *а* — синтез по караобинскому метагаллуазиту (450° , 24 часа); *б* — по каолиниту (450° , 24 часа); *в* — по диккиту (250° , 24 часа); *г* — по накриту (450° , 3 часа). $10000\times$

диспергацией исходного материала. Согласно рис. 2, все новообразования характеризуются пониженным параметром $c \sin \beta$ и индивидуальными наборами рефлексов $20l$, $13l$ в зависимости от того, по какой из политипных разновидностей минералов группы каолинита проводился синтез. Рефлексы $02l$ и $11l$, как правило, либо отсутствуют, либо проявлены чрезвычайно слабо, что свидетельствует о неупорядоченных смещениях слоев вдоль оси b . Сопоставление d_{hkl} и $|F_{hkl}|_{\text{эксп}}^2$ для рефлексов $20l$ (табл. 1) синтетических серпентинов с $|F_{hkl}|_{\text{теор}}^2$ рассчитанными для различных политипов этой группы⁽⁵⁾, показывает, что новообразования по метагаллуазиту,

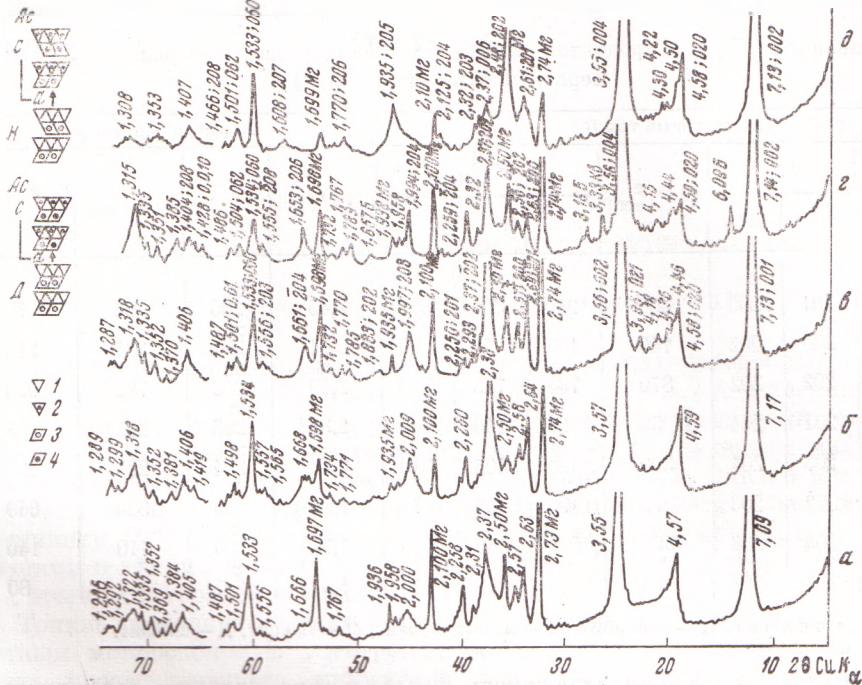


Рис. 2. Дифрактограммы (Al, Mg)-серпентинов, синтезированных по минералам группы каолинита ($P_{\text{H}_2\text{O}}=1000$ кг/см 2 , $T=450^\circ\text{C}$, 24 часа, добавка MgCO_3). a — синтез по крупнокристаллическому караобинскому, b — по мелкокристаллическому михаловецкому метагалузитам, c — по каолиниту, d — по диккиту, e — по накриту. Фазы: D — диккит, H — накрит, Ac — (Al, Mg)-серпентин, B — бемлит, Mg — магнезит, Ka — кварц. Фрагменты структур: 1 — Si-тетраэдры; 2 — Si, Al-тетраэдры; 3 — Al-октаэдры; 4 — Mg-октаэдры. Все значения hkl и $d(\text{\AA})$ без буквенных обозначений относятся к рефлексам (Al, Mg)-серпентинов

каолиниту и диккиту относятся к структурному типу *B*, а по накрите — к структурному типу *D*. На основе сравнения расположения слабо прояв-
+

ленных рефлексов $02l$, $11l$ и их интенсивностей с расчетными значениями⁽⁵⁾ можно полагать, что серпентины, образованные по каолиниту, представлены политипом $1M$ ($3T$); по метагаллуазиту — $1M$ ($3T$) или $2M_1$; по диккиту, скорее всего, $2M_1$, по накриту — смесью $2H$ и $6T$. Существенно отметить, что при переходе от ди- к триоктаэдрическим структурам сохраняется как взаимная ориентировка слоев, в частности их октаэдрических сеток, так и относительные смещения в проекции на плоскость ac . Так, диоктаэдрические структуры каолинита $\sigma_{3\tau}\sigma_2\dots$, метагаллуазита $\sigma_{3\tau+\bar{3}\tau-\bar{3}\tau}\dots$, диккита $\sigma_1\tau+\sigma_5\tau-\sigma_1\dots$ (по⁽⁶⁾), характеризующиеся одинаковой ориентировкой октаэдрических сеток смежных слоев с компонентой τ вдоль оси a , равной 0, переходят в их триоктаэдрические аналоги структурного типа B с аналогичной ориентировкой октаэдрических сеток и компонентами их смещений. Соответственно накрит $\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_3\sigma_1\dots$, имеющий противоположную ориентировку октаэдрических сеток смежных слоев и суммарную компоненту τ вдоль оси a , для двух слоев равную 0, как и можно было бы предположить, преобразован в серпентиновые модификации с минимальным ортогональным периодом в два слоя структурного типа D (см. схемы структурных преобразований, рис. 2). Таким образом, оказывается, что структурная преемственность возможна при фазовых преобразованиях в гидротермальных условиях не только в пределах групп диоктаэдрических, но и между группами ди- и триоктаэдрических слоистых силикатов. Выявляется, что именно такая преемственность может

Таблица 1

Сравнение $\Sigma |F|^2_{\text{эксп}}$ продуктов синтеза по каолинитовым минералам с $\Sigma |F|^2_{\text{теор}}$ серпентиновых структур⁽⁵⁾

$d(\text{\AA})$	Структурный тип B						Структурный тип D			
	hkl		$\Sigma F ^2_{\text{теор}}$	$\Sigma F ^2_{\text{эксп}}$			$d(\text{\AA})$	hkl		$\Sigma F ^2_{\text{теор}}$
	1M	2M ₁		по К	по М	по Д		1M	2M ₁	
2,64	—	± 201 200	360	250	300	300	2,65	± 200 201	95	?
2,58	200	202	140	105	75	90	2,61	± 201 202	335	215
2,38	202	202	870	760	725	720	2,49	± 202 203	795	990
2,26	201	204	55	60	140	280	2,32	± 204 205	220	65
2,01	203	204	300	490	405	310	2,13	± 204 205	225	195
1,89	202	206	70	90	45	?	1,94	± 205 206	330	640
1,67	204	206	465	590	665	425	1,77	± 206 207	110	140
1,57	203	208	135	55	40	210	1,62	207	310	80

Примечание. К — каолинит, М — метагаллуазит, Н — накрит, Д — диккит.

в значительной степени определять наследование главных структурных черт исходных образований и их политииции.

Авторы благодарны Б. Б. Звягину за предоставление возможности получить снимки высокого качества на 400 кв-электронографе и консультации при обсуждении электронограмм от косых текстур.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 II 1973

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Velde, Am. Mineral., v. 50, № 3—4 (1965). ² B. A. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Э. А. Гойло, В сборн. Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. 1, «Наука», 1969. ³ V. A. Frank-Kamenetzkij, N. V. Kotov et al., Kristall u. Technik, B, 5, 1 (1970). ⁴ Н. В. Котов, Н. Н. Конейкин, Вестн. Ленингр. унив., сер. геол.-геогр., т. 12 (1972). ⁵ Б. Б. Звягин, К. С. Мищенко, В. А. Шитов, Кристаллография, т. 10, 5 (1965). ⁶ Б. Б. Звягин, Кристаллография, в. 1, т. 7 (1962).