

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-слюда, $1T_k$ -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), просьяновского каолинита, туромгинского 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, удлинённые по b , и замещаются гексагонами серпентина с постепенным совершенствованием формы последних и укрупнением во все более продолжительных опытах (рис. 1а). В низкотемпературных (≤ 250) опытах по каолиниту кристаллиты 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

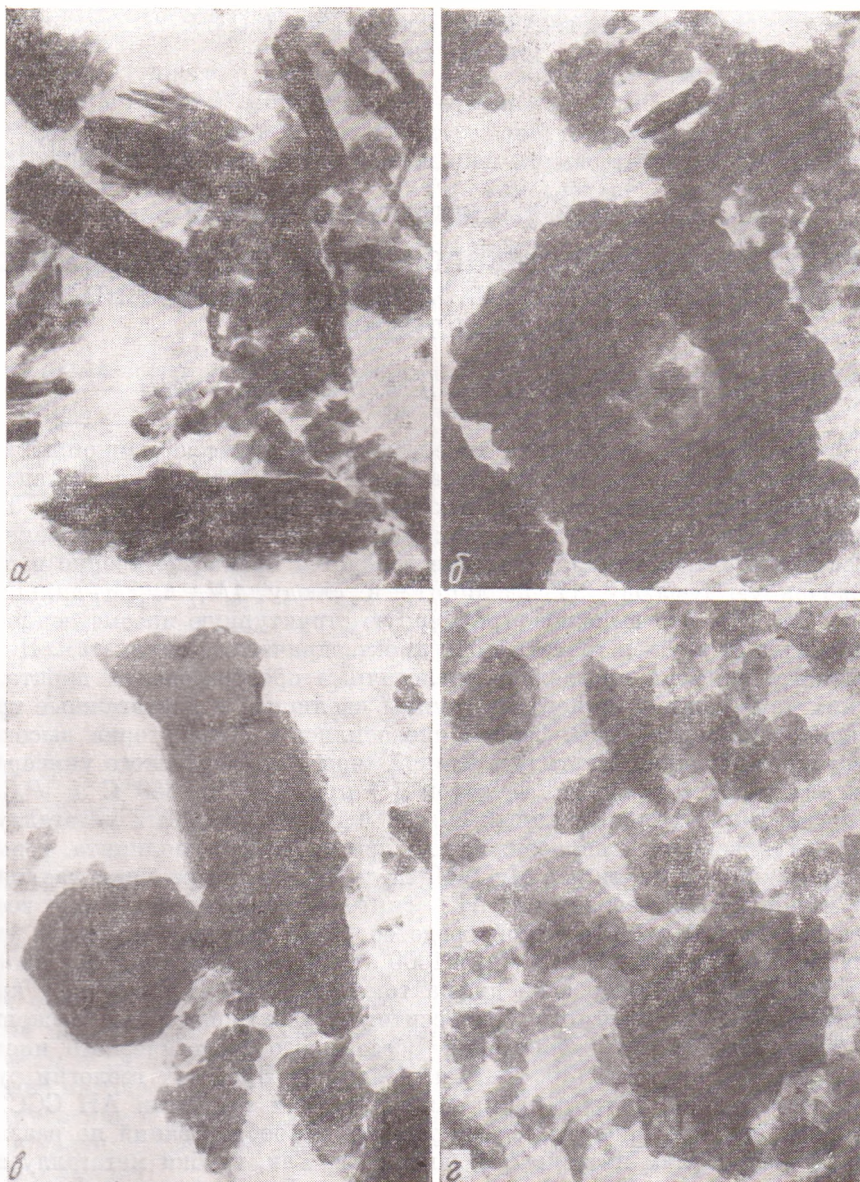


Рис. 1. Характер замещения (Al, Mg)-серпентинами минералов группы каолинита в гидротермальных условиях ($P_{H_2O}=1000 \text{ кг/см}^2$, добавка $MgCO_3$). а — синтез по караобинскому метагаллуазиту (450° , 24 часа); б — по каолиниту (450° , 24 часа); в — по диккиту (250° , 24 часа); г — по накриту (450° , 3 часа). $10\,000\times$

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 политичных 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 $|F_{hkl}|_{\text{экс}}^2$ 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,

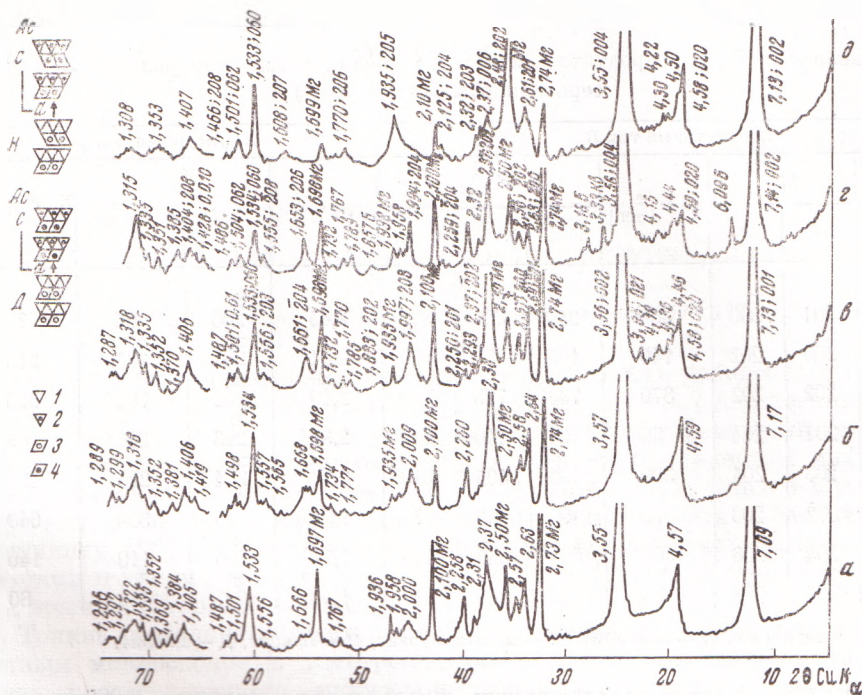


Рис. 2. Дифрактограммы (Al, Mg)-серпентинов, синтезированных по минералам группы каолинита ($P_{H_2O}=1000$ кг/см², $T=450^\circ$ C, 24 часа, добавка $MgCO_3$). а – синтез по крупнокристаллическому караобинскому, б – по мелкокристаллическому михаловецкому метагаллуазитам, в – по каолиниту, г – по диккиту, д – по накриту. Фазы: Д – диккит, Н – накрит, Ас – (Al, Mg)-серпентин, Б – бемит, Mg – магнезит, Кв – кварц. Фрагменты структур: 1 – Si-тетраэдры; 2 – Si, Al-тетраэдры; 3 – Al-октаэдры; 4 – Mg-октаэдры. Все значения hkl и $d(\text{Å})$ без буквенных обозначений относятся к рефлексам (Al, Mg)-серпентинов

каолиниту и диккиту относятся к структурному типу В, а по накриту – к структурному типу D. На основе сравнения расположения слабо проявленных рефлексов 02l, 11l и их интенсивностей с расчетными значениями (°) можно полагать, что серпентины, образованные по каолиниту, представлены политипом 1M (3T); по метагаллуазиту – 1M (3T) или 2M₁; по диккиту, скорее всего, 2M₁, 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 $\sigma_2\tau-\sigma_2\tau\dots$, метагаллуазита $\sigma_3\tau+\sigma_3\tau-\sigma_3\dots$, диккита $\sigma_1\tau+\sigma_2\tau-\sigma_1\dots$ (по (°)), характеризующиеся одинаковой ориентировкой октаэдрических сеток смежных слоев с компонентой τ вдоль оси a , равной 0, переходят в их триоктаэдрические аналоги структурного типа В 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 группы диоктаэдрических, но и между группами ди- и триоктаэдрических слоистых силикатов. Выявляется, что именно такая преемственность может

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

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

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

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

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 В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Э. А. Гойло, В сборн. Проблемы петрологии и генетической минералогии, т. 1, «Наука», 1969. ³ V. A. Frank-Kamenetzky, N. V. Kotov et al., Kristall u. Technik, В. 5, 1 (1970). ⁴ Н. В. Котов, Н. Н. Конейкин, Вестн. Ленингр. ун-в., 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).