



# СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

# СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 1984

Структурные превращения минералов / Куковский Е.Г., Мовчан Н.П., Островская А.Б. и др. — Киев : Наук. думка, 1984. — 120 с.

В монографии показано, что структурные превращения алмосиликатов и силикатов обусловлены высоким градиентом концентраций структурообразующих катионов на границе раздела минерал — вода, вызывающим их дезактивационный диффузионный дрейф с поверхности раздела твердой фазы в конвективный поток воды при гипергенезе и термически активированную диффузию из поровых вод в объем твердой фазы при метабенезе. В первом процессе формирование слоистых новообразований завершается в пределах поверхности раздела как стехиометричного субкристалла при общей тенденции объема предшественника к переходу в состояние поверхностного слоя, во втором — слоистая структура трансформируется в разные модификации соответственно размерам и природе структурообразующего катиона. Экспериментально подтверждаются инконгруэнтный характер растворения порообразующих минералов и кристаллохимические обоснования моделей механизма превращений.

Для минералогов, геохимиков, петрологов, специалистов в области технологии силикатов.

Ил. 91. Табл. 12. Библиогр.: с. 113—116 (70 назв.).

Авторы Е.Г.Куковский, Н.П.Мовчан, А.Б.Островская, Э.В.Шаркина, М.А.Пластинина, А.А.Шпигун, Ю.Г.Федоренко, Б.П.Здобенко, В.М.Калашников, В.Е.Ячменев, Э.В.Куркина, Г.Т.Остапенко, Д.З.Рахмангулова

Ответственный редактор Е.Г.Куковский

Рецензенты А.А.Вальтер, Р.И.Скромтан

Редакция литературы о Земле

В исследованиях процессов минерало(породо-, рудо-)образования наиболее сложной всегда считалась проблема природы минералов-предшественников и механизма их преобразований при формировании определенного вида полезного ископаемого.

Решение этой проблемы представляется наиболее перспективным, если исходить из наличия на границе раздела минерал — вода высокого градиента концентраций структурообразующих (в свете принципа строения ионных фаз, по Н.В.Белоду) катионов, обуславливающего их диффузионный дрейф из поверхностных слоев минерала в конвективный поток воды (гипергенез) или из поровых вод в объем твердой фазы (метабенез). В этом случае размер структурообразующего катиона диктует структурную модификацию последующей фазы и в то же время служит мерой степени устойчивости предшествующей. Иначе говоря, кристаллохимический механизм структурных преобразований минералов является надежной основой для поисков ответов на главные вопросы фазовых превращений — почему и как они происходят.

Для ионных структур минералов, в том числе алмосиликатов и силикатов, составляющих предмет наших исследований, вопрос, почему предшествующая фаза менее выгодна, чем последующая, совершенно определенно вытекает из координационной ситуации структурообразующего катиона, находящегося в своей позиции, при флуктуации от его равновесного состояния в связи с возникновением концентрационных градиентов.

Вопрос о том, как протекают преобразования ионных структур, формально сводится к изучению зарождения и роста новой фазы. При этом наибольшее разнообразие исключительно сложных явлений (тем не менее сохраняющих в новообразованиях текстурные признаки предшественников) наблюдается прежде всего на межфазных границах. При общем принципе зарождения, видимом на отрицательной разности свободных энергий предшествующей и последующей фаз, рост их не-



сомненно связан с различными способами передвижения межфазной границы в объеме предшественника без его конгруэнтного растворения. Поэтому в модели механизма структурных превращений ведущая роль должна быть отведена диффузионным потокам структурообразующих катионов в матрице из атомов кислорода (бора, серы, углерода и других лигандов), размер и природа которых создают координационную ситуацию в порядке согласованности с конфигурацией и конституцией лиганда.

Устойчивость структур при гипергенезе и метагенезе, в одинаковой мере обусловленная природой и координационной ситуацией структурообразующего катиона, подтверждается экспериментально, столь же уверенно устанавливается лидерство такого катиона в предопределении последующей структуры. В экспериментах убедительно воспроизводится единый механизм как безактивационных (гипергенез), так и термически активированных (метагенез) превращений путем концентрационной диффузии структурообразующих катионов. Результаты эксперимента по контактным взаимодействиям гранита в целом и его отдельных пороодообразующих минералов с нематаморфизованными и метаморфизованными продуктами выветривания являются вполне надежным подтверждением диффузионного потока этих катионов в направлении градиента их концентрации.

Не менее важен в проблеме механизма превращений вопрос о структурных модификациях замещающих фаз. Преимущественное образование слоистой структуры в условиях гипергенеза вопреки предпочтительности образования равноосных форм при нормальной температуре, атмосферном давлении и старении галей не оставляет сомнений в дискретном росте гипергенных новообразований на поверхности предшественника, т.е. имеет место тенденция к переходу все большей части его объема в состояние поверхностного слоя. Межмолекулярное взаимодействие смежных слоев исчерпывающе объясняет этот тезис.

Микрокристаллический слой — "компромисс" между его минимальными упругими деформациями при максимальной поверхностной энергии и максимальными деформациями при минимальной поверхностной энергии равноосной формы. Именно минимизацией энергий поверхности и упругих искажений обусловлены микроскопические размеры гипергенных кристаллов, когда пластинчатая форма конкурирует с равноосной в новообразованиях. Соразмерность новообразованных слоистых кристаллов с когерентными областями предшественников наводит на мысль, что междоменные границы столь же успешно ограничивают рост гипер-

генных микрокристаллов, формирование которых завершается в пределах этих областей. Оценка особенностей субмикроскопической структуры по размерам областей когерентного рассеяния и концентрациям микронапряжений, рассчитанных по профилям рентгеновских дифракционных линий, как видно, весьма информативна.

Роль субмикроскопической структуры как исходных, так и заместивших фаз представляется особенно значительной в период, непосредственно предшествующий зарождению, и в первые этапы роста новообразования. Для минералов исследования в этой области практически только начаты и пока ограничены отдельными разрозненными работами. Первые шаги, сделанные нами в направлении изучения субмикроскопической структуры глинистых минералов методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, оказались перспективными, и в последующем мы расширили круг методических приемов, используя современные достижения в изучении профилей рентгеновских отражений. Монография начинается результатами исследования тонкой структуры пороодообразующих алмосиликатов и продуктов их преобразования, из которых следует вполне очевидная реальность структурной преемственности прежде всего в области субмикроскопической структуры минералов-предшественников.

В экспериментах важно было достичь такого состояния системы минерал — вода, которое в какой-то мере имитировало бы ее неравновесность и при отсутствии феноменологического аппарата, но при возможности непосредственной регистрации исходных, промежуточных и конечных фаз удавалось бы приемлемо объяснять природные аналогии.

Таким образом, основанная на результатах экспериментов модель механизма превращений дает представление о сущности роли воды (флюидов) в конвективном потоке и диффузионном дрейфе структурообразующих катионов от поверхностных слоев или в объеме минералов при общей сохранности их матрицы. Это и составляет основу для ответа на вопрос, как протекают структурные преобразования в условиях гипергенеза, метагенеза и, как становится вполне очевидным, метаморфизма под действием единого для всех этих процессов механизма.



Г Л А В А I. НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ВЫВЕТРИВАНИЯ  
ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Исследование субмикроскопической (тонкой)  
структуры минералов

Многие физические и физико-химические свойства твердых тел зависят не только от их состава и кристаллической структуры, но и от тонкой (субмикроскопической) структуры кристаллов — областей когерентного рассеяния (ОКР) и относительных среднеквадратичных микрорелефных деформаций. На параметры субмикроскопической структуры влияют физико-химические условия, в которых формируются реальные кристаллы. Поэтому изучением субмикроскопической структуры кристаллов все больше занимаются не только металловеды и материаловеды, но и минералоги.

Большой вклад в изучение субмикроскопической структуры минералов внесла электронная микроскопия высокого разрешения. Получаемые с ее помощью данные позволяют наглядно представить размеры и форму неоднородностей в кристаллах. Однако этот метод не применим к минералам, неустойчивым в условиях высокого вакуума (сметитам, органо-глинистым соединениям и др.), а также к объектам, изучаемым в специфических условиях (в процессе адсорбции органических молекул; при повышенных температурах и давлениях и т.д.).

Наряду с электронной микроскопией для определения характеристик субмикроскопической структуры кристаллов применяются рентгеновские методы, основанные на изучении профилей дифракционных линий. Эти методы разработаны и широко используются при исследовании металлов. В последние годы они все чаще применяются и в минералогии [1], однако в связи с тем, что многие минералы прояв-

ляют меньшие вариации тонкой структуры по сравнению с металлами, а также вследствие специфики многих минеральных объектов, возникает необходимость в большей точности получения экспериментальных данных и расчетов параметров субмикроскопической структуры.

Для определения этих параметров разработаны и используются методы исследования профилей дифракционных линий: гармонического анализа формы рентгеновской линии; интегральной ширины или аппроксимации; вторых и четвертых центральных моментов. Применение какого из них связано с определенными допущениями, вызванными как теорией самого метода, так и техникой получения исходных данных и процессом их обработки. Все расчеты, выполняемые любым из этих методов, ведутся применительно к физическому дифракционному профилю. Поэтому первоначальная задача заключается в отделении инструментального уширения линии и выделении "чистого" физического дифракционного профиля.

Для отделения инструментального уширения рентгеновской дифракционной линии используют эталонный образец, в котором: 1) положение анализируемых линий близко к положению их в исследуемом образце; 2) размеры блоков в кристаллах не меньше  $10^{-4}$  см; 3) микронапряжений либо нет, либо они минимальны; 4) линейные коэффициенты поглощения близки к таковым в образце. Эталонном может быть образец, идентичный или близкий по составу к исследуемому и удовлетворяющий указанным требованиям. Так, для изучения субмикроскопической структуры каолинитов наиболее приемлем диаксит, монтмориллонитов — вермикулит, гидрослюда — слюда, полевых шпатов — кварц и диаксит, органо-каолинитового комплекса — слюда и т.д.

Точность отделения физического уширения от инструментального тем выше, чем меньше инструментальное искажение профиля дифракционного пика. Поэтому при изучении субмикроскопической структуры образцов к условиям рентгенографирования и методам приготовления препаратов предъявляются особые требования: применение острофокусных трубок, выбор оптимальных условий между геометрическими параметрами съемки [2,3], регистрация линий методом счета по точкам с шагом, зависящим от ширины изучаемого рефлекса и т.д. Известно, что при использовании рентгеновского излучения  $K_{\alpha}$  (с монохроматором и без него) регистрируемые профили линий являются результатом наложения профилей компонентов дублета  $K_{\alpha_1}$  и  $K_{\alpha_2}$ , расстояние между которыми зависит от угла скольжения рентгеновского луча. До настоящего времени проблема разделения дублетных линий и определе-

няя положения максимума  $K_{\alpha}$ , не решена. В основе многих предложенных методов лежит допущение, что профили обоих компонентов симметричны относительно максимумов интенсивностей, которые различаются лишь множителем. Наиболее интенсивные дифракционные линии большинства минералов расположены в области малых и средних углов, где, как известно, из-за небольшого междоузельного расстояния и значительных инструментальных искажений невозможно получить симметричные профили и, следовательно, надежно выделить компоненту  $K_{\alpha}$  дублета. Неполное разрешение дублета не влияет на анализ линий, интегральная ширина которых значительно превосходит эталонную, например, в монтмориллоните, палыгорските, гидрослюда и т.д., но создает значительные трудности при анализе узких линий (в слюдах, кварце, полевых шпатах и т.д.). Поэтому в данном случае наиболее оправданно использование  $K_{\beta}$ -излучения.

Распределение интенсивности в полученном физическом дифракционном профиле обусловлено только размерами ОКР и остаточными микроскажениями решетки (т.е. нарушениями периодичности чередования атомных плоскостей  $ad/d'$ ). Характер физического уширения вследствие дисперсности ОКР и микронапряжений различен, что позволяет разделить эти два эффекта с помощью вычислений, применяемых в каждом из перечисленных методов.

Метод гармонического анализа формы рентгеновской линии, основанный на изучении формы экспериментальных линий, дает наиболее точные и объективные результаты. Получаемые этим методом коэффициенты Фурье ( $F_k$ ) функции  $f(x)$ , описывающей физический профиль дифракционной линии, могут быть представлены в виде произведения двух множителей, один из которых ( $F_k^n$ ) определяется микронапряжениями решетки, а второй ( $F_k^m$ ) — размерами ОКР:

$$F_k = F_k^n \cdot F_k^m$$

Используя коэффициенты Фурье для двух линий, можно определить размеры ОКР и среднеквадратичные микронапряжения решетки либо методом, основанным на проведении касательной к функции  $F_k^m = F_k^m(x)$  при  $k = 0$ , либо аналитически.

Метод интегральной ширины основан на соотношении между физической шириной линии  $\beta$ , уширением ее вследствие дисперсности ОКР  $m$  и микронапряжений  $n$ :

$$\beta = \frac{m \cdot n}{\int_{-\infty}^{+\infty} N(x) M(x) dx}$$

где  $N(x)$  — функция искажения решетки;  $M(x)$  — функция уширения вследствие дисперсности блоков. Задача состоит в нахождении вида функций  $M(x)$  и  $N(x)$ . Обычно это функции вида  $e^{-\alpha x^2}$ ;  $1/(1 + \alpha x^2)$ ;  $1/(1 + \alpha x^2)^2$  и др.

Этот метод не является достаточно строгим, так как в большинстве случаев аппроксимирующая функция лишь приближенно описывает распределение интенсивности линий. Однако, несмотря на некоторую неточность, метод аппроксимации удобен благодаря малой трудоемкости.

Применение метода вторых и четвертых центральных моментов позволяет получить хорошие результаты в тех случаях, когда метод аппроксимации и гармонический анализ формы рентгеновской линии не могут быть использованы из-за значительной асимметрии линии вследствие неполного разрешения накладывающихся рефлексов. Связь размеров ОКР и микронапряжений решетки со вторым центральным моментом выражается формулой

$$W_2 = \frac{2\lambda(2\theta)\lambda}{2\pi^2 \cos^2 \theta D} + 4\lambda g^2 \theta \bar{\epsilon}^2$$

где  $\lambda$  — длина волны применяемого излучения;  $\theta$  — угол Брэгга анализируемой линии;  $D$  — средний размер ОКР;  $\bar{\epsilon}$  — относительная среднеквадратичная микродеформация;  $\lambda(2\theta)$  — угловая область, используемая при вычислении  $W_2$ . Применение этого уравнения для двух дифракционных линий позволяет определить  $D$  и  $\bar{\epsilon}$ .

Все вычисления параметров субмикроскопической структуры с помощью этих трех методов проводятся с использованием двух интерференционных линий разного порядка отражения от одной и той же системы кристаллографических плоскостей. Однако во многих практически важных случаях они оказываются непригодными из-за слабой интенсивности линий кратного порядка отражений либо из-за взаимного наложения или отсутствия линий высших порядков отражения. Для таких объектов наиболее эффективен метод четвертых моментов, экспериментальной основой которого также являются профили зависимости распределения интенсивности от угла дифракции.

Вычисления проводятся по формулам

$$D = \frac{\{d_1^2(2\theta) + d_2^2(2\theta) - 9[d_1(2\theta) + d_2(2\theta)] \cdot W_2\}}{6\pi^2 \cos \theta [W_4 - 3(W_2)^2]}$$

$$\sqrt{5^2} = \frac{1}{2\pi D \cos \theta} \sqrt{W_2 - \frac{d_1(2\theta) + d_2(2\theta)}{2\pi D \cos \theta}} \lambda$$

где  $W_2$  и  $W_4$  — второй и четвертый моменты физического дифракционного профиля.

Этот метод хотя и не обладает высокой точностью, но позволяет уловить характерные особенности субмикроскопической структуры при сравнительном изучении минералов одной группы.

#### Тонкая структура полевых шпатов различной степени выветрелости

При исследовании тонкой структуры полевых шпатов рентгеновским методом трудно однозначно выделять профили дифракционных линий из-за перекрытия их подосев и наложения линий, особенно в случае образцов, имеющих сложный фазовый состав. Известно, что наиболее точные результаты получаются, если используются два отражения от одной и той же системы кристаллографических плоскостей. В полевых шпатах для этой цели наиболее удобны рефлексы (002). Для них вполне применимы как методы Фурье-анализа, аппроксимации, так и методы вторых моментов.

Другой особенностью изучения тонкой структуры полевых шпатов являются повышенные требования как к условиям съемки, так и к выбору эталонных рефлексов для отделения физического уширения от инструментального. Известно, что, чем оптимальнее условия съемки, тем меньшее влияние на общее уширение дифракционного профиля оказывают инструментальные факторы [2, 3]. Поэтому приходится снимать дифрактограммы при минимальной вертикальной расходимости первичного пучка, использовать щели Соллера, узкие вертикальные щели, острофокусные трубки и т.д. Несмотря на такие меры, повысить верхний предел определения размеров ОКР полевых шпатов удается только до 100–150 нм. Как будет показано дальше, в определенных направлениях размеры ОКР превышают 150 нм, поэтому можно говорить только о том, что они больше 150 нм. Более точно указать размеры ОКР в таких случаях не представляется возможным. Особенно высокие требования к качеству дифракционных линий и вы-

бору эталона предъявляются при изучении полевых шпатов, не затронутых выветриванием. Такие образцы характеризуются интенсивными узкими линиями, свидетельствующими о довольно крупных ОКР и небольших микронапряжениях в них. Получаемые при этом сведения важны для выяснения изменения тонкой структуры в процессе гипергенеза, особенно в случае наследования продуктами выветривания структурно-морфологических особенностей протоминералов.

Методом вторых и четвертых моментов исследовались следующие отражения альбитов: 002, 201, 130, 111. Профили дифракционных рефлексов получены на аппарате ДРОН-1 в режиме шагового перемещения счетчика (шаг 0,02 в  $2\theta$ ). Размеры ОКР альбитов приведены ниже (в нм):

hkl	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	Обр. 4
002	246	210	220	300
201	—	110	165	51
111	—	140	130	—
130	—	—	—	140

По сравнению, например, с глинистыми минералами [4, 5] ОКР альбитов значительно крупнее. Они имеют вытянутую форму, длина вдоль нормали к (001) в исследованных образцах превышает 200 нм. В других направлениях ОКР могут иметь размеры от 50 до 170 нм. Микронапряжения для данных образцов и указанных направлений в пределах ошибки определения практически одинаковы и составляют  $(0,8 - 1,3) \cdot 10^{-3}$ . При расчетах методами вторых и четвертых моментов не удалось установить преимущественное направление, в котором микронапряжение заметно отличалось бы от микронапряжений в других направлениях.

Начавший выветриваться кристалл микроклина (месторождение Майдан-Виллы) был расколот по плоскости (001). При исследовании его на дифрактометре установлено наличие каолинита, пластинки которого ориентированы вдоль поверхности скола.

По результатам изучения тонкой структуры этого каолинита методом четвертых моментов размер ОКР составил 20 нм, методом Фурье-анализа — 22 нм; большое расхождение получено при определении микрореформаций:  $12 \cdot 10^{-3}$  и  $2,5 \cdot 10^{-3}$ . Выделить второй порядок линии 002 каолинита не удалось, к тому же из-за малой толщины каолинитового слоя и гораздо большего теоретически рассчитанного слоя, участвующего в образовании дифракционной картины при  $2\theta = 20^\circ$ , второй порядок вряд ли помог бы уточнить значения микронапряже-



ний, так как профиль дифракционной линии 002 оказался бы, в силу перечисленных обстоятельств, зауженным по сравнению с профилем бесконечно толстого образца.

После того как скол смочили формамидом и накрыли тефлоновой пленкой, были получены профили линий 001 комплекса и каолинита. Расчеты велись методами четвертых моментов и Фурье-анализа с использованием одной линии. Первые признаки образования комплекса установлены спустя 40–45 мин от начала внедрения формамида, а через 72 ч в формамид-каолинитовый комплекс перешло всего 3 % каолинита. Определение размеров ОКР частиц комплекса показало 24 нм (методом четвертых моментов) и 28 нм (методом Фурье-анализа), микронапряжений соответственно  $-14 \cdot 10^{-3}$  и  $3,6 \cdot 10^{-3}$ . Размеры ОКР каолинита, в который не внедрился формамид, оказались меньше исходного: 17 и 21 нм при микронапряжениях  $11 \cdot 10^{-3}$  и  $2,3 \cdot 10^{-3}$ . Некоторое уменьшение ОКР каолинита, по-видимому, связано с тем, что в комплекс преобразовались наиболее крупные кристаллы, однако из-за относительно малого количества каолинита, перешедшего в комплекс, и большой ошибки при определении микронапряжений, особенно по профилю одной линии, существенных изменений микронапряжений в оставшемся и исходном каолините не установлено. Отметим также, что, несмотря на некоторые расхождения, методы четвертых моментов и Фурье-анализа при исследовании профиля одной линии дают близкие размеры ОКР. Микронапряжения, определенные этими методами, различаются гораздо больше.

Таким образом, на сколе начавшего выветриваться кристалла микроклина параллельно плоскости скола располагаются пластинки каолинита с гораздо меньшей толщиной, чем размеры ОКР полевых шпатов в данном направлении. По характеру внедрения в этот каолинит молекул органических веществ можно предположить, что упорядоченность или в общем случае несовершенство данного каолинита весьма велико, удельная поверхность таких частиц составляет 34–45 м<sup>2</sup>/г, а при подобной удельной поверхности они будут регистрироваться по разрешению рефлексов 020, 110, 111 как весьма несовершенные. При изучении начальной стадии выветривания микроклинов методами вакуумного декорирования было установлено, что ранние слои и монокристаллы каолинита имеют ромбовидную форму, которая сменяется затем псевдогексагональной [6]. Возможно, кристаллы ромбовидной формы в данном случае оказываются инертными в реакции внедрения молекул органических веществ в межслоевое пространство.

Следующий этап исследования состоял в изучении самого монокристалла микроклина, подвергнутого выветриванию. С поверхности скола удалили каолинит и формамид-каолинитовый комплекс, а кристалл растерли для проведения термического анализа и порошковой рентгенографии.

На рентгенограмме выветрелого монокристалла были зафиксированы в основном рефлексы микроклина, причем предварительные измерения показали, что размер ОКР вдоль нормали к плоскостям 002 составляет 150–250 нм, т.е. того же порядка, что и у серии изученных высоких и низких альбитов.

$\Delta\rho$  калиевого полевого шпата составила 0,95, а по отношению интенсивностей рефлексов 201 альбита и микроклина [7] установлено около 9 % примеси альбита. О тонкой структуре альбита можно судить по изученным ранее альбитам. Потеря массы в интервале температур 500–600 °С, обусловленная дегидроксилизацией каолинита, позволяет определить его процент в изучаемом кристалле.

Расчеты показали, что суммарное количество каолинита как в трещинах по плоскостям спайности, так и в микротрещинах составляет не более 6 % массы исследуемого кристалла. Для более детального изучения этого каолинита образец был отлучен.

Наиболее тонкая фракция состояла из каолинита и микроклина. Размер ОКР кристаллов каолинита вдоль нормали к базальным плоскостям оказался равным 39 нм при микронапряжениях  $7,6 \cdot 10^{-3}$ . В качестве эталона для отделения физического уширения от инструментального использовался дикиит. Достаточно строго выделить профиль рефлекса микроклина не удалось, поэтому были просчитаны крайние варианты. В первом случае размеры ОКР составили 16 нм, во втором – 35 нм при микронапряжениях  $8,2 \cdot 10^{-3}$  и  $7,9 \cdot 10^{-3}$  соответственно.

При сравнении микронапряжений в исходных (не выветрелых) кристаллах микроклинов или альбитов с микронапряжениями в кристаллах наиболее тонкой фракции микроклина устанавливается высокая дефектность структуры микрокристаллов каолинитов, непосредственно замещающих полевой шпат. Естественно предположить, что размеры ОКР микроклина (15–30 нм) минимально предельны при выветривании. Такие ОКР неустойчивы и относительно легко перестраиваются в каолинит. Об этом свидетельствует тот факт, что средний размер ОКР каолинитов в тонкой фракции составил около 40 нм, последнее в пределах ошибок измерения и расчетных методов можно считать совпадающим с размерами ОКР полевых шпатов. Как было ус-

тановлено ранее [8], даже более длительное механическое истирание каолинитов практически не меняет толщину кристаллов. Степень внедрения формамида в межплоскостное пространство просьяновского каолинита не менялась до тех пор, пока не начиналось его разрушение, т.е. переход в рентгеноаморфное состояние с растагнутой по времени потерей воды в области температур 200–600 °С, отчетливо наблюдаемой при термическом анализе на кривых ТГ.

В тонкую фракцию растертого кристалла микроклина попадают частицы каолинита не только с плоскостей 001 микроклина, но и из микротрещин других направлений. Кроме того, всегда есть какая-то вероятность, что в трещинах каолинит перерожден. Существенно также то, что содержащийся в исходном кристаллическом веществе альбит выветривается несколько более интенсивно [9]. В итоге, с определенной вероятностью можно говорить только о каолините, развивающемся по полевым шпатам, не дифференцируя последние. В данном случае каолинит представлен как частицами, из которых только начинают формироваться его кристаллы, так и уже сформировавшимися довольно толстыми (40–50 нм) кристаллами. Обработка каолинита, развивающегося по полевым шпатам, формамидом показала, что наибольшая скорость внедрения последнего наблюдается спустя 5 ч от начала обработки и что за первые 12 ч в органо-каолинитовое соединение превращается около 17 % исходного каолинита. Последующее внедрение формамида происходит значительно медленнее, и спустя 120 ч межслоевое пространство, заполненное формамидом, составляет около 1/3 исходного каолинита. При такой низкой скорости внедрения даже по прошествии довольно длительного времени в системе остается не менее половины плоскостей, между которыми молекулы формамида не внедряются.

Аналогично вели себя образцы полностью выветрелых кристаллов полевых шпатов (предположительно микроклинов), отобранные на месторождении с. Купин Хмельницкой области. Три исследованных кристалла в течение длительного времени (107 сут) обрабатывались формамидом при периодическом перемешивании. Тем не менее в формамид-каолинитовый комплекс превратилось не более 50–60 % исходного каолинита.

Таким образом, если при исследовании полевых шпатов начального этапа выветривания методами электронной микроскопии установлено, что его зерна перед началом каолинизации всегда меньше 5 мкм [10], то, по данным анализа тонкой структуры в кристалле

анортотклаза, размеры ОКР вдоль направлений [001] и [010] составляют 46 и 250 нм соответственно [11]. В случае исследованных нами альбитов как в направлении [001], так и в других направлениях наибольшие размеры ОКР отмечаются вдоль нормали к (010). Следовательно, ОКР полевых шпатов, по-видимому, имеют вытянутую вдоль [010] форму, и в этом направлении их размер составляет 200–300 нм при микронапряжениях порядка  $10^{-3}$ .

#### Замещение мусковита каолинитом на начальных стадиях выветривания

Одним из наиболее благоприятных объектов для изучения особенностей зарождения и роста новообразований на поверхности предшественника является слюда, так как неизменные слюдяные пакеты при расщеплении дают атомарно-гладкие поверхности. Поэтому не образуется какого-либо характерного рисунка декорирования поверхности тяжелым металлом, хотя изредка на фоне равномерно распределенных частиц золота наблюдаются цепочки из них, маркирующие ступени скола.

Образцы слюд различной степени выветрелости были отобраны из нижней части каолиновой толщи Майдан-Вильского и Радудинского карьеров Хмельницкой области. Они представляли собой крупные пластинчатые кристаллы размером 6х35 мм в поперечнике. Расщепленные по плоскости спайности пластинки неизменной и частично выветрелой слюды декорировались золотом по методике, описанной в работе [12].

По характеру декорирования можно выделять участки поверхности двух типов: 1) обрывающиеся ступени указывают на их дислокационную природу, а места обрыва являются точками выхода на поверхность дислокаций с винтовой компонентой; 2) замкнутые ступени [13], иногда образующие правильные тригональные и гексагональные фигуры. Малое количество ступеней на слюде может быть связано с низкой концентрацией линейных дефектов. Наличие на одном образце участков с различной плотностью декорирующих частиц золота указывает на неоднородность кристаллитов слюды.

Образцы мусковита, слабо затронутые выветриванием, отличаются усложненной геометрией распределения частиц золота. На поверхности слюды обнаруживается система ступеней с преимущественным развитием по направлениям нормалей к плоскостям (010) и (110), как наиболее уязвимым в процессе выветривания. Грань (001) муско-

вита, как более устойчивая, оказывает эпитаксиальное воздействие на достигшие предела растворимости компоненты каолинита. В результате происходит зарождение и ориентированное нарастание сетки грани (001) каолинита на определенную грань мусковита. Образуются каолинитовые монослои большой протяженности, порядка нескольких десятков микрон. В дальнейшем они сменяются фронтом роста обычных кристаллов (фото 1).

Второй тип поверхности отличается сложной геометрией и характерен для образцов, на поверхности которых началась кристаллизация каолинита (фото 2). В результате декорирования образуются полигональные участки, имеющие форму неправильных ромбов и псевдогексагонов. В пределах этих участков наблюдается геометрически правильная картина декорирования, представляющая собой систему микроступеней. По характеру их распределения можно заключить, что микрокристаллы представлены минералами со слоистой структурой. Эти данные подтверждаются рентгеновскими исследованиями. Дифрактограммы слабо выветрелого мусковита регистрируют рефлексы, характерные для каолинита (рис. 1).

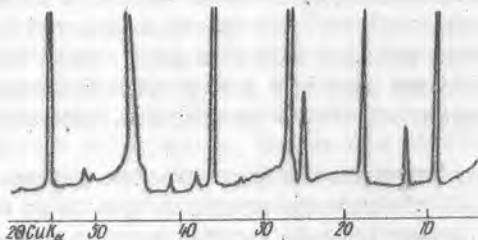


Рис. 1. Дифрактограмма монокристалла слабо выветрелого мусковита

Контуры ступеней на поверхности (001) каолинита, выросшего при малых пересыщениях и медленных скоростях, значительно удалены друг от друга (фото 3), и их симметрия контуров подчиняется симметрии граней. При увеличении пересыщения (фото 4) расстояние между ступенями уменьшается, соответственно рельеф поверхности становится резким, контрастным.

Контрастность рельефа при постоянной высоте элементарных ступеней может увеличиваться за счет появления на грани так называемых кинематических волн плотности ступеней  $\sqrt{14}$ . Появление

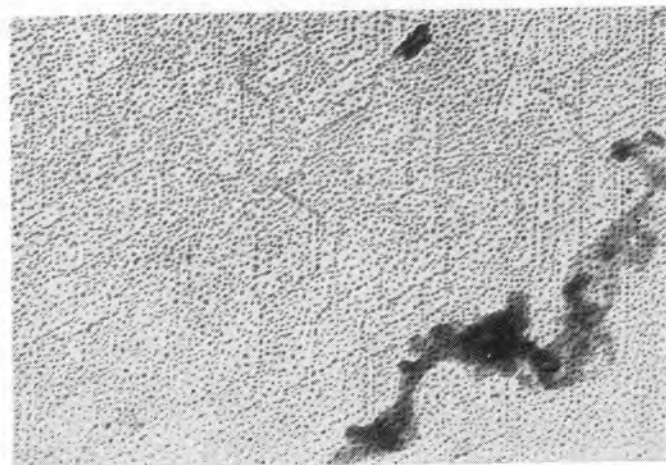


Фото 1. Декорированная поверхность выветрелой слюды

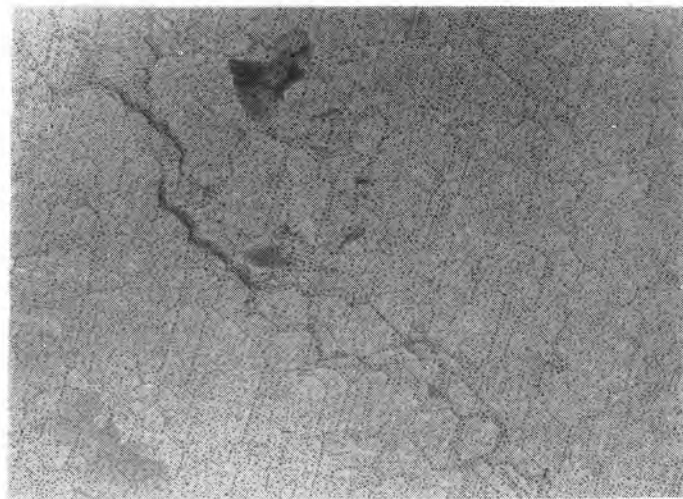


Фото 2. Каолинит, образовавшийся на поверхности мусковита





Фото 3. Кристалл каолинита, выросший при малом пересыщении

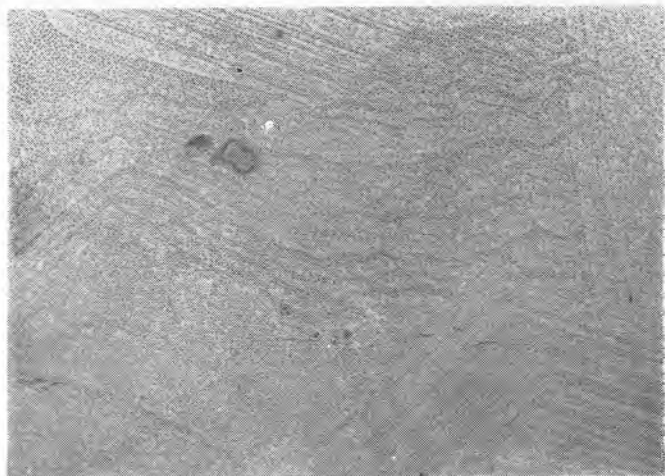


Фото 4. Декорирование кристалла каолинита, выросшего при большом пересыщении

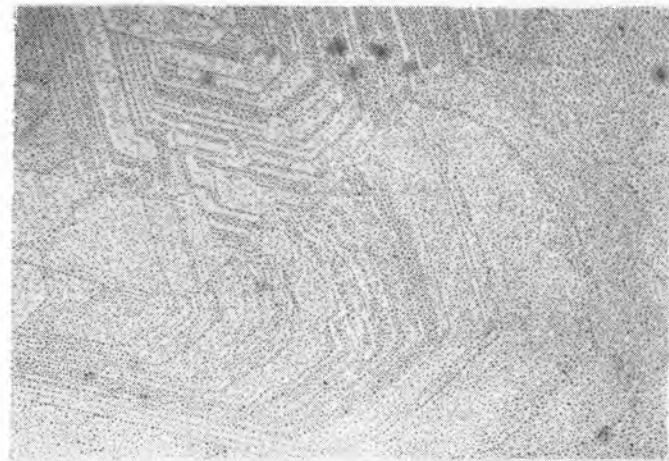


Фото 5. Переходный слой мусковит — каолинит

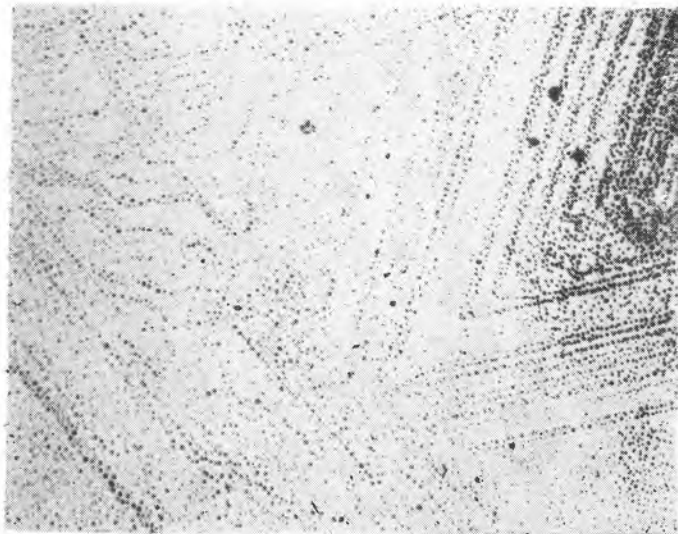


Фото 6. Декорированная поверхность каолинита, образовавшегося на поверхности слюды

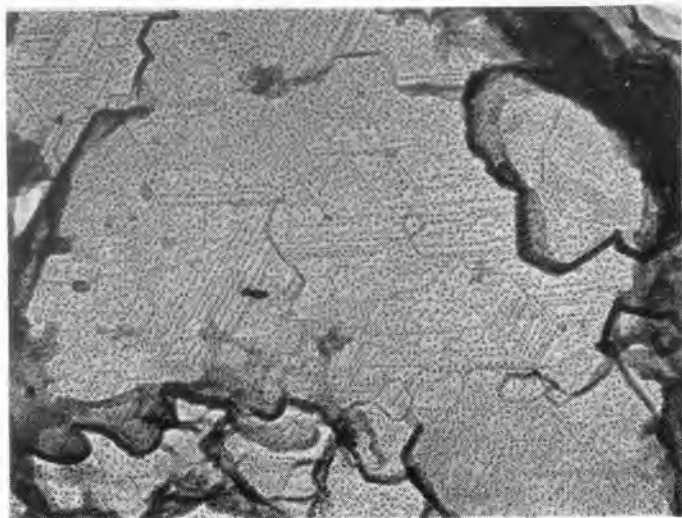


Фото 7. Декорирование кристаллов каолинита, эпитаксиально растущих из нескольких центров

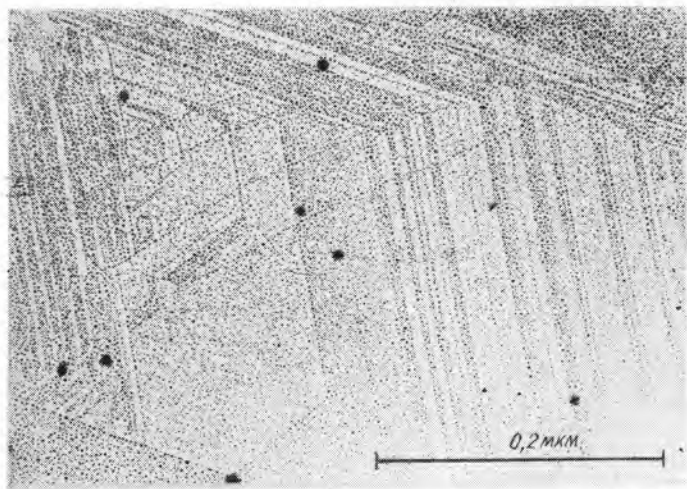


Фото 8. Удлиненный кристалл каолинита на поверхности слюды

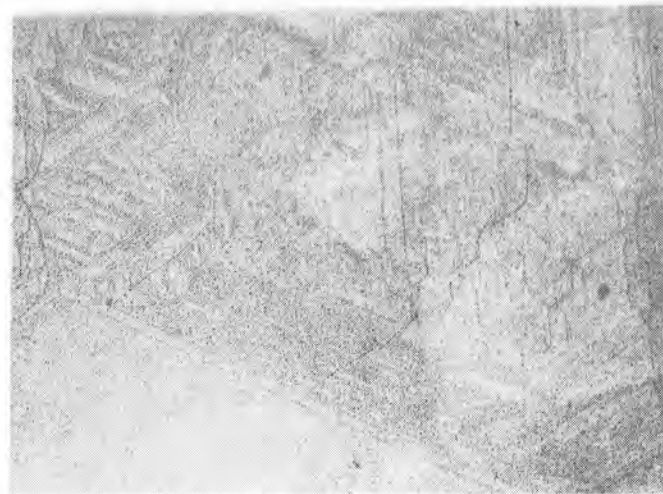


Фото 9. Выход дислокаций на поверхность каолинита

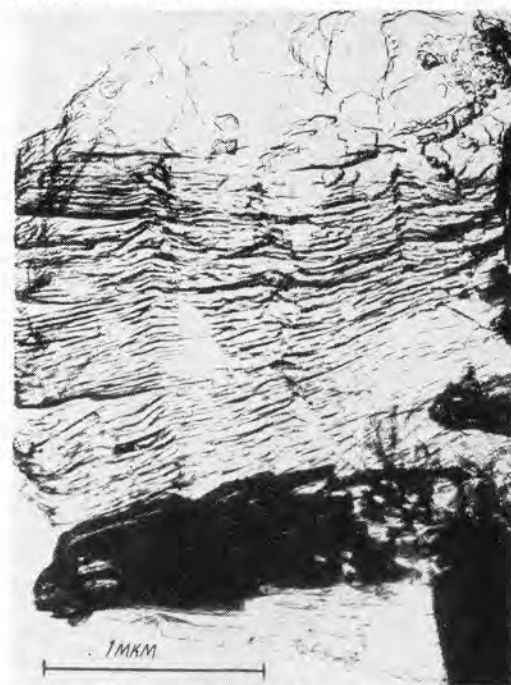


Фото 10. Крупный агрегат тонкодисперсных чешуек каолинита



Фото 11. Поверхность растворения олигоклаза



Фото 15. Изображение кристаллов берита в темном поле

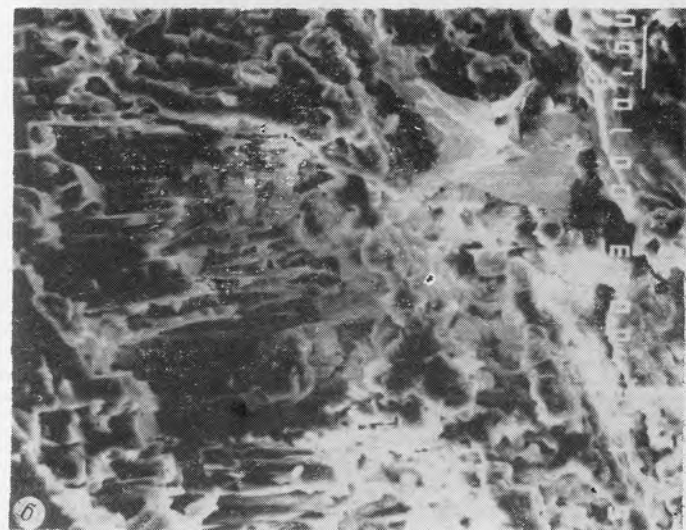
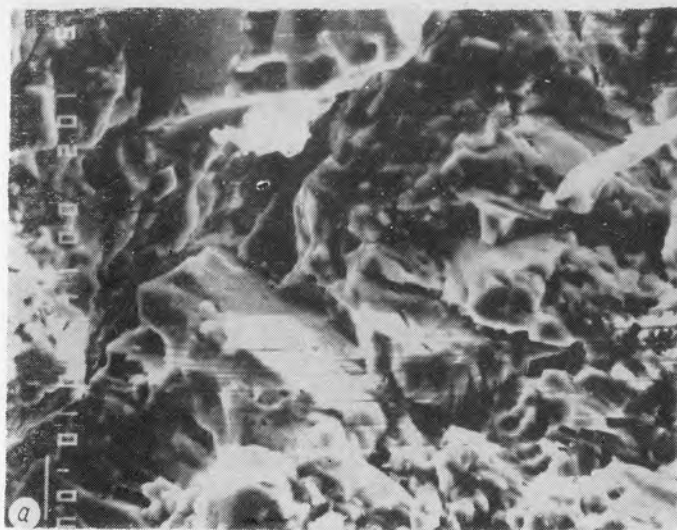


Фото 12. Поверхность полевых шпатов в обратнорассеянных электронах:

*a* — олигоклаз; *б* — микроклин



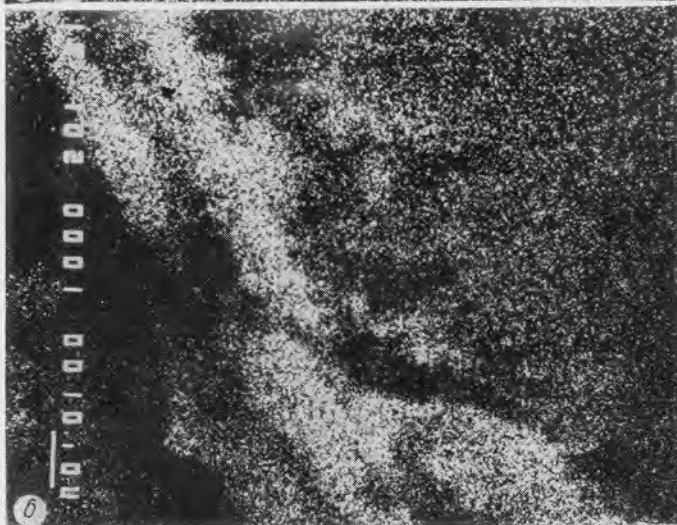
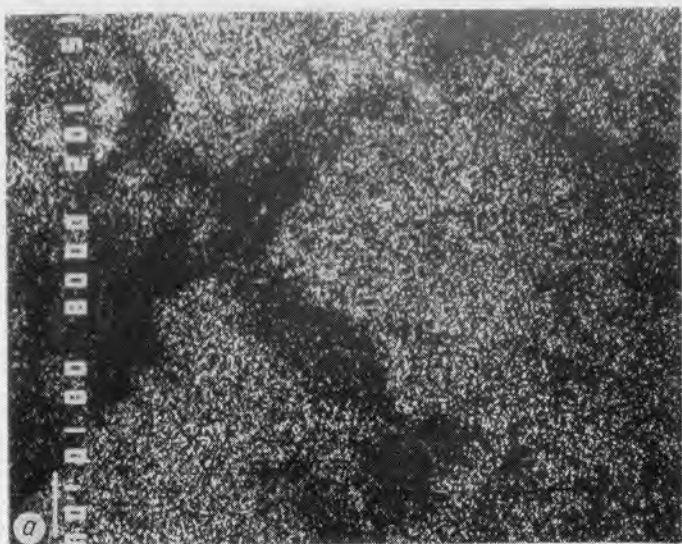


Фото 13. Поверхность полевых шпатов в характеристических  
лучах алюминия:  
*a* — олигоклаз; *б* — микроклин

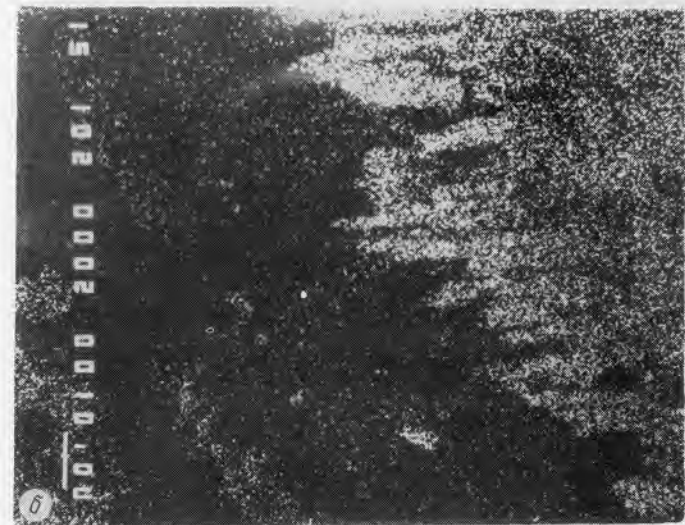
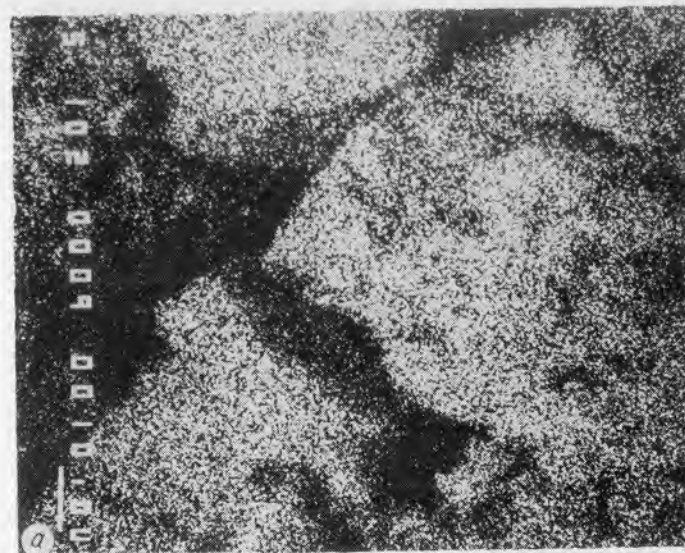


Фото 14. Поверхность полевых шпатов в характеристических  
лучах кремния:  
*a* — олигоклаз; *б* — микроклин

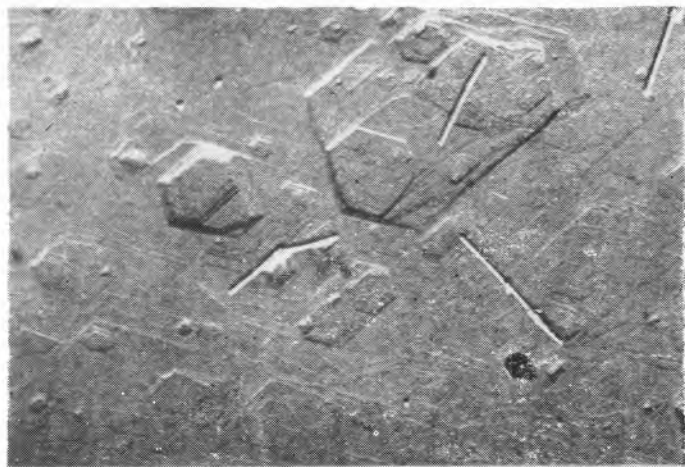


Фото 16. Ямки растворения поверхности мусковита

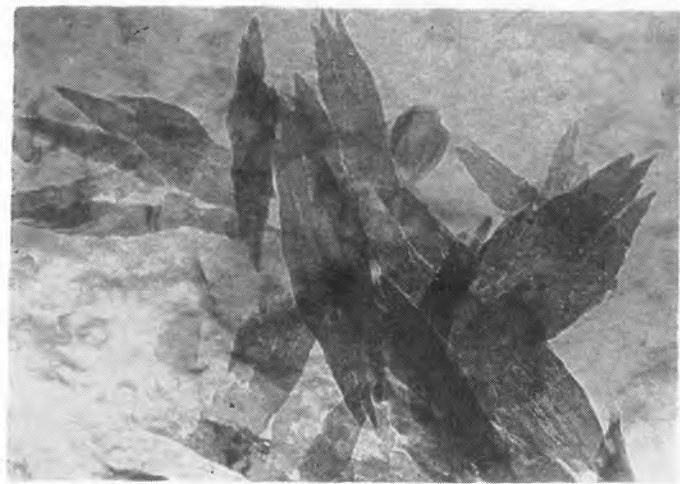


Фото 18. Кристаллы бемита на поверхности слюды

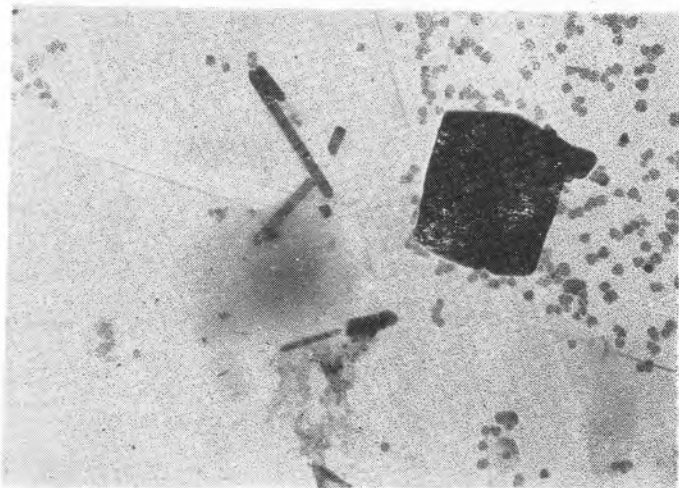


Фото 17. Фигуры растворения мусковита в месте выхода дислокаций

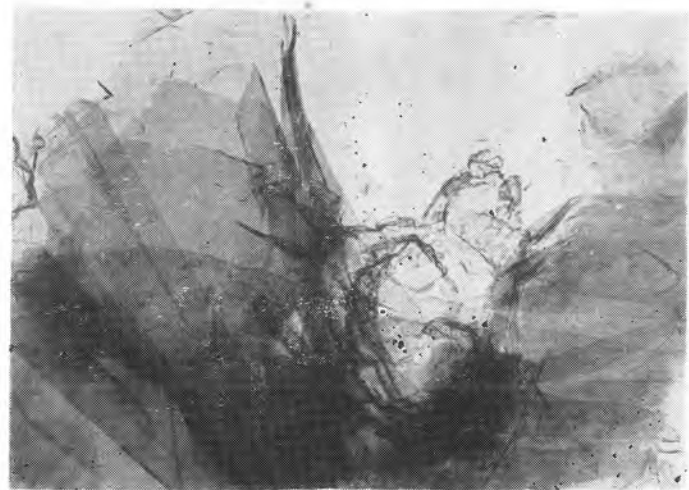


Фото 19. Каолинитоподобная фаза

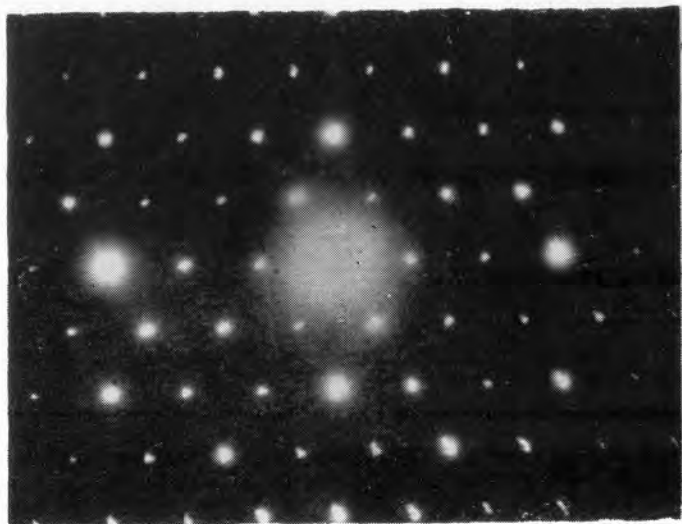


Фото 20. Электронограмма каолинитоподобного минерала

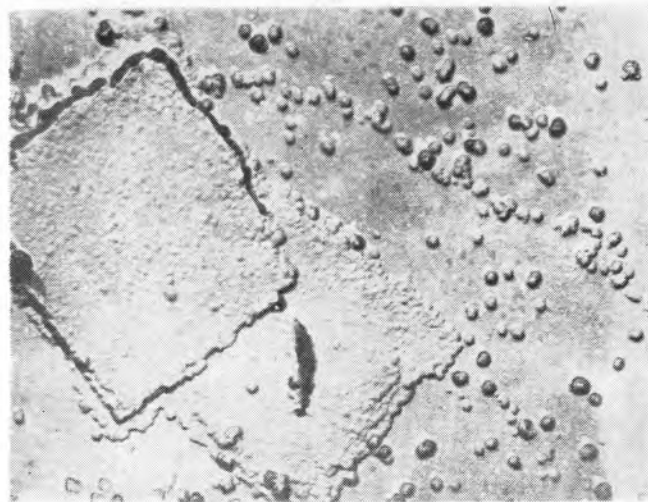


Фото 22. Новообразования на поверхности мусковита

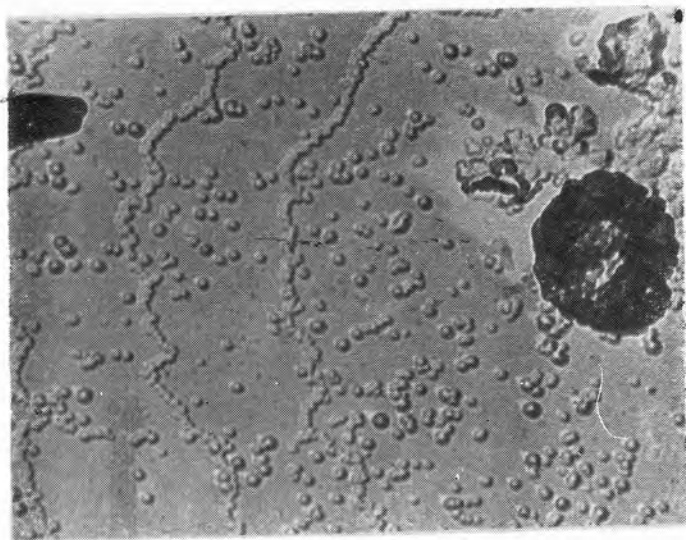


Фото 21. Цепочки фрагментов новой фазы на поверхности мусковита

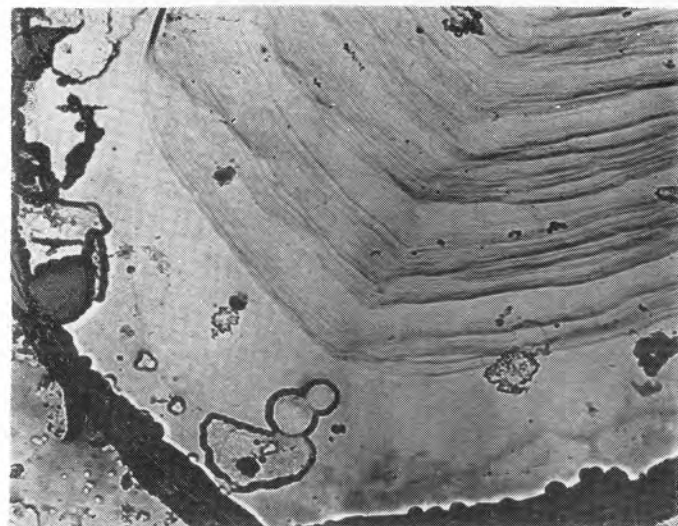


Фото 23. Фигуры растворения на поверхности флогопита



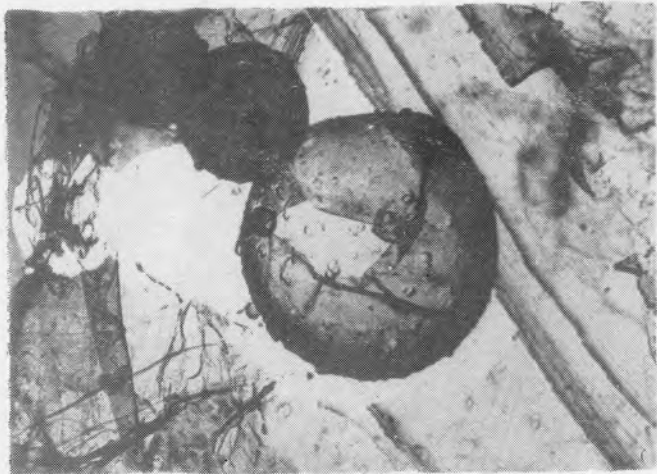


Фото 24. Глобулы кремнезема на поверхности диккита в нижней части автоклава



Фото 25. Диаспор

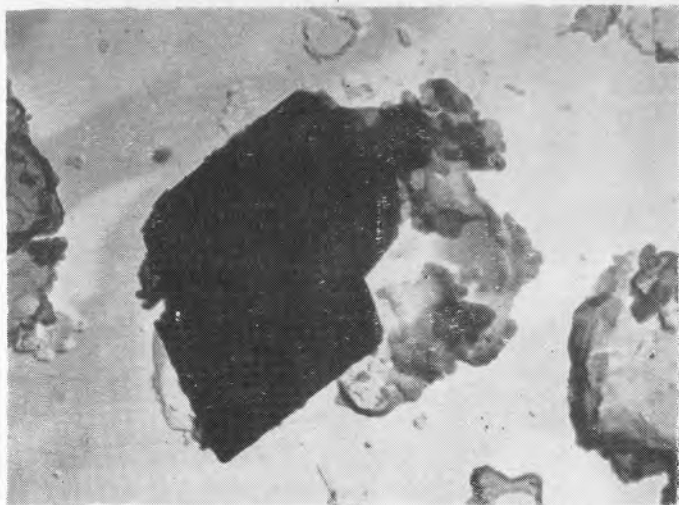


Фото 26. Каолинит, обработанный в автоклаве

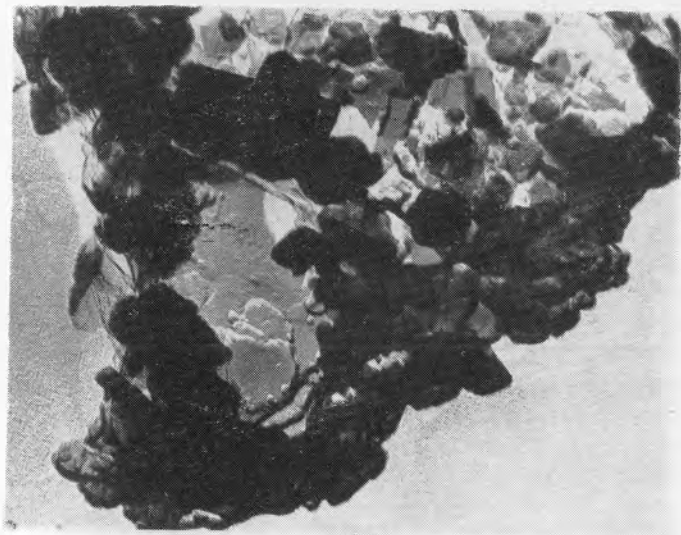


Фото 27. Природный каолинит из месторождения КМА

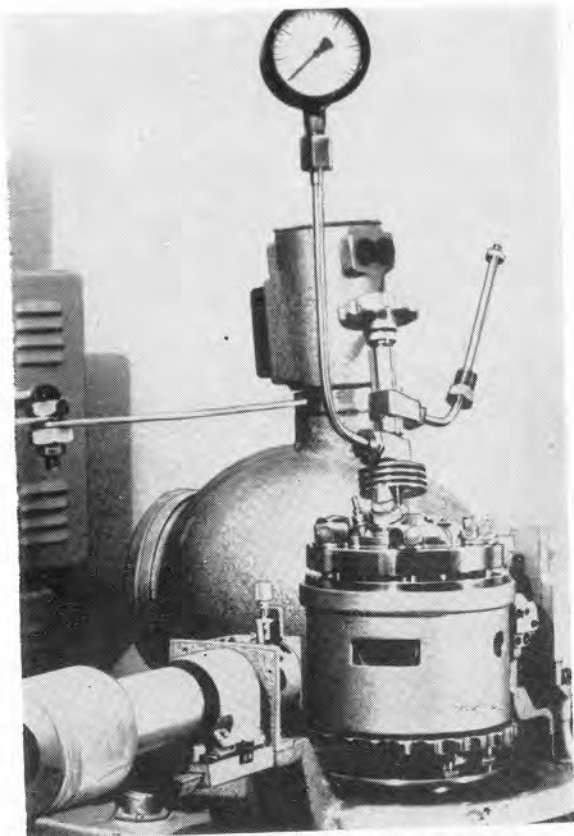


Фото 28. Общий вид автоклавной приставки на дифрактометре

таких волн, представляющих собой ступени элементарных ступеней, обусловлено особенностями диффузионного поля вблизи центров роста (фото 5).

Определение кристаллографических направлений в псевдогексагональных микрокристаллах каолинита по фигурам роста имеет важное значение для решения вопроса о механизме его образования. Так, в работе [15] показано, как по характеру распределения декорированных микроступеней можно судить о последовательности образования систем ступеней по направлениям  $[110]$ ,  $[1\bar{1}0]$  и  $[010]$ , перекрывании их по направлениям  $[0\bar{1}0]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}10]$  вследствие смещения слоев относительно друг друга в основном вдоль оси  $a$  и в меньшей степени вдоль оси  $b$ .

С.С.Чекин и Н.Д.Самотоин [16] определили, что слоисто-спиральный механизм роста кристаллов каолинита является основным в корях выветривания. Выявлены два преобладающих источника роста ступени: на единичных винтовых дислокациях и на их группировках в виде ростового аналога дислокации Франка - Рида. Кроме того, наблюдался и дендритный рост кристаллов каолинита по слюде [17]. Ю.А.Русько [18] привел данные об эпитаксиальном росте ступени с довольно сложной послышной трансформацией. Закономерность ориентировки обусловлена как близостью структурно-геометрических параметров рассматриваемых минералов в плоскости  $(001)$ , так и сходством структурных мотивов, т.е. высокой степенью топохимического соответствия слюды и каолинита.

Согласно существующим представлениям, при топотаксическом взаимоотношении двух минералов на границе их срастания возникает переходный слой с правильным атомным строением, когерентный по периодичности с подстилающим слоем.

На полученных микрофотографиях (см. фото 5) вокруг некоторых кристаллов каолинита наблюдаются различные по плотности образования зародышей золота в виде своеобразной каймы, повторяющей огранку микрокристаллов. Такой характер декорирования подтверждает возможность существования переходной зоны между подложкой и каолинитом. При этом ввиду "дистанционного управления" каждый новый слой приобретает определенную свободу скольжения и на плоскости скола несколько смещен относительно своих предшественников.

При одновременном росте нескольких микрокристаллов наблюдается взаимодействие слоев, относящихся к микрокристаллам раз-

112.359

личной кристаллографической направленности. Образующийся при этом деформированный слой принимает равновесное состояние. По-видимому, переходный слой необходим для компенсации влияния подложки мусковита в процессе роста каолинита.

Большинство микрокристаллов ограничено тремя парами параллельных ребер, но встречаются кристаллы, у которых слабо развит парареберник  $[010]$ , вследствие чего они имеют форму усеченного или полного ромба (фото 6).

Часто на поверхностях декорирования видны зубцы на ступенях, свидетельствующие о скоплении в этих местах посторонних атомов, которые препятствуют продвижению ступени (см. фото 3). Многочисленные примеры резкого воздействия очень низких концентраций примеси на рост кристаллов приведены Г.Бакли  $[19]$ . В случае островного (локального) покрытия примесью поверхности контур ступеней становится извилистым, что наблюдалось и в наших экспериментах.

Когда рост кристаллов происходит из нескольких центров, то вследствие разного дислокационного характера участков поверхности слюды одни парареберники опережают другие. Поэтому к месту встречи они подходят некогерентно, что усиливается вхождением примесей в зону роста. В результате образуются малоугловые границы между примыкающими участками (фото 7). Ориентационное различие так незначительно, что измерить угол наклона очень сложно.

Во многих случаях при больших пересыщениях дислокации (или группа дислокаций), возникшая первой в кристалле в каком-то одном направлении, вызывает интенсивный рост кристалла в этом направлении, прежде чем образуются и проявят себя дислокации в других направлениях (фото 8). При медленном тангенциальном, но быстром нормальном росте микрокристалл имеет вытянутую форму. Такие кристаллы обладают немалой дефектностью. Они характеризуются большим количеством полос скольжения, а дислокации имеют вид призматических петель. Это свидетельствует о сравнительно большом пути дислокаций в кристалле. Линия скольжения направлена параллельно боковому ребру  $(110)$  и заканчивается почти точно в его центре — в точке выхода дислокации, генерирующей сдвиг. Точка выхода дислокации не является центром роста данного микрокристалла. При этом образуется дислокационная стенка, перпендикулярная к плоскости спайности и разделяющая кристалл на блоки. Наблюдаемые явления роста характерны для кристаллов каолинита, выросших в среде с высоким пересыщением. Важнейшим фактором, определяющим

степень упорядочения новообразования на границе раздела, является скорость процесса: при большей скорости она существенно уменьшается.

Исследования пирамид роста, возникших в процессе захвата неизмененных фрагментов прелшественника или других механических включений, показывают, что если слой обходит частичку, севшую на поверхность кристалла, то в этом слое вблизи включения несколько искажается расположение декорирующих гранул золота. Затем при смыкании краев слоя сразу за включением возникают дислокации, и на поверхности соответствующей грани обнаруживаются их выходы (фото 9).

Таким образом, метод вакуумного декорирования сколотых поверхностей позволил выявить микрокристалломорфологические особенности каолинита, замещающего мусковит при выветривании и, в частности, реальную структуру кристаллической поверхности каолинита с присущей ей дефектностью. Этим показана многогранность процесса и сложность механизма роста каолинита только по одному минералу — мусковиту. Подобная картина характерна и для других минералов с более сложной структурой поверхности.

#### Тонкая структура каолинитов, заместивших слюду

Микроскопические наблюдения показывают, что при выветривании слюды каолинит формируется как между листочками слюды, так и на боковых гранях кристаллов. Нами исследовался каолинит, кристаллы которого располагались между пластинками, причем отбирались те сколы, где тончайший пакет каолинита вызвал едва заметное помутнение слюистой пластинки. Это в какой-то степени указывает на то, что такой каолинит образовался именно на базисной поверхности. Второй фактор, который необходимо учитывать, совпадение рефлексов формамил-каолинитового комплекса с базальным рентгеновским рефлексом слюды 200 ( $\approx 1,0$  нм). Поэтому говорить о внедрении в общепринятом смысле здесь не приходится. Данный процесс вполне можно изучать косвенным путем, так как при внедрении смешанослойные фазы не образуются, что позволяет по уменьшению интенсивности рефлекса исходного каолинита при постоянном положении образца, а также соотношению интенсивностей комплекса и каолинита ориентировочно судить как о степени внедрения, так и о его скорости.

Для исследованных на самой ранней стадии выветривания слю-



дистых пластинок характерен длительный период (1-3 ч), в течение которого интенсивность рефлекса каолинита не уменьшается. Затем начинается интенсивное его уменьшение, свидетельствующее о быстром образовании органо-каолинитового комплекса.

Сравнение каолинитов, заместивших слюду, с каолинитами, образовавшимися по плоскостям спайности полевых шпатов, показало, что первые в начале своего образования более совершенны, чем вторые. Последующие воздействия могут изменить степень их совершенства, но, чтобы судить об этом, необходимо ввести количественные критерии степени выветривания того или иного минерала и изучить влияние факторов (переноса частиц, воздействия природных органических веществ, механических воздействий, длительного дренажа и т.д.) на последующие изменения как степени совершенства каолинитов, так и их дисперсного состава.

При исследовании полностью выветрелого мусковита, т.е. каолинита, едва ли не нацело заместившего его, было установлено, что и в этом случае аналогично каолиниту, развивающемуся по полевым шпатам, при внедрении формамида остаются все более мелкие и менее совершенные кристаллы. По мере внедрения молекул формамида, по данным метода Фурье-анализа одной линии, ОКР остающегося каолинита уменьшаются от 47 до 16 нм, по методу четвертых моментов - от 81 до 26 нм. Микронапряжения в оставшихся кристаллах каолинита увеличиваются при расчете методом Фурье-анализа и не меняются в пределах ошибки при расчетах методом четвертых моментов.

Таким образом, каолиниты, развивающиеся по слюдам, зарождаются более совершенными, чем развивающиеся по полевым шпатам. В зависимости от последующих воздействий эта ситуация может быть более или менее нарушена. Однако каолиниты, развитые как по полевым шпатам, так и по слюдам, содержат наиболее тонкую фракцию несовершенного каолинита, но последние - в меньшем количестве. Степень внедрения формамида в каолинитах, развитых по слюдам, выше, чем в развитых по полевым шпатам. Относительное определение ОКР как порошков, так и ориентированных на пластинках пленок методом Фурье-анализа и четвертых моментов дает согласованные результаты. Методом четвертых моментов микронапряжения измеряются с большей ошибкой.

#### Тонкая структура органо-каолинитовых комплексов

При внедрении органических молекул (формамида, гидразина и др.)

в межслоевое пространство каолинитов только в весьма редких случаях наблюдается полное заселение всех межслоевых промежутков. Для подавляющего большинства образцов на рентгенограммах от обработанных органическим веществом каолинитов регистрируются одновременно рефлексы органо-каолинитовых соединений (комплексов) и каолинитов. Это свидетельствует о наличии какой-то части образца, не перешедшей в органо-каолинитовый комплекс, что количественно можно выразить так называемой степенью внедрения. Наиболее часто встречаются количественные выражения степени внедрения в виде отношения интенсивности рефлекса 001 комплекса к интенсивности аналогичного рефлекса каолинита [20]. Преимущество использования этих рефлексов состоит в том, что они находятся в узком интервале в области малых углов и имеют достаточно большую интенсивность. Несколько неудобны получающиеся при этом числовые значения - от 0 до  $\infty$ . Целесообразнее, по-видимому, использовать отношение интенсивности базального рефлекса комплекса к сумме интенсивностей базальных рефлексов комплекса и каолинита. Так, при отсутствии внедрения комплекса степень внедрения равна нулю, а при полном внедрении - единице. Однако промежуточные ее значения из-за существенного различия структурных факторов комплекса и каолинита не будут соответствовать массовому количеству образца, находящегося в состоянии органо-каолинитового комплекса. Перевести степень внедрения в процентное содержание комплекса в образце можно по-разному. Первый способ: подбирается каолинит, полностью переходящий в комплекс, составляются искусственные смеси комплекса с каолинитом и выстраивается зависимость степени внедрения от процентного содержания комплекса. Ошибки при таком способе возникают из-за контакта частиц комплекса, смоченных органическим веществом, с воздушно-сухими частицами каолинита. В процессе приготовления препаратов для рентгеновской съемки при тщательном перемешивании комплекса с каолинитом возможен дополнительный переход некоторой части каолинита в комплекс. Если допустить, что в процессе внедрения органического вещества в заранее приготовленный для съемки каолинит не происходит существенной переориентировки частиц, то становится возможным второй способ, основанный на пропорциональности интенсивности рефлексов количеству вещества в пробе. Образец каолинита, полностью переходящий в комплекс, обрабатывается органическим веществом и помещается в кювету; интенсивность базального рефлекса исходного каолинита принимается за 100%. По мере внед-

рения органического вещества в межслоевое пространство интенсивность этого рефлекса уменьшается пропорционально количеству каолинита, перешедшего в органо-каолиновый комплекс. Так была получена зависимость количественного содержания комплекса и каолинита от степени внедрения (рис. 2).

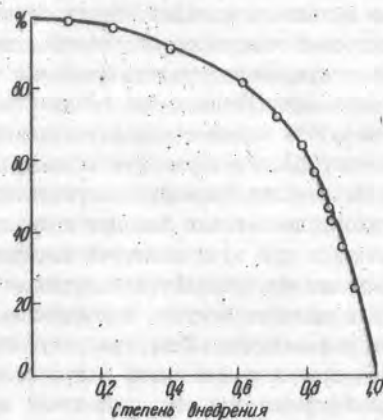


Рис. 2. Зависимость количества (в %) прореагировавшего каолинита с формамидом от степени внедрения

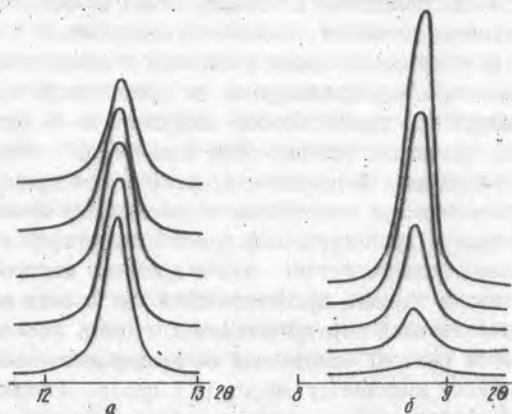


Рис. 3. Изменение дифракционных профилей базальных рефлексов каолинита (а) и органо-каолинового комплекса (б) в процессе внедрения формамида

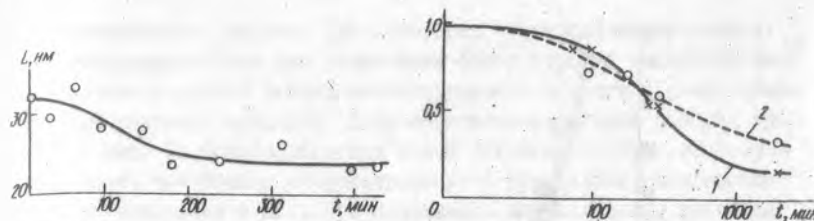


Рис. 4. Уменьшение ОКР каолинита в зависимости от времени внедрения формамида

Рис. 5. Относительное уменьшение количества каолинита (1) и его ОКР (2) в зависимости от времени обработки формамидом

Для последующего изучения были отобраны два образца каолинитов с высокой степенью внедрения. Рентгеновская съемка производилась в процессе превращения каолинитов в органо-каолиновый комплекс без перенабивки образцов. Изучалась тонкая структура кристаллов комплекса и каолинита. Профили базальных рефлексов получены на аппарате ДРОН-1 в режиме шагового перемещения счетчика. В качестве эталона для отделения физического уширения от инструментального использовалось отражение (001) формамид-диккитового соединения. Расчет производился методом Фурье-анализа профиля одной дифракционной линии. В результате установлено, что по мере внедрения формамида средний размер ОКР оставшегося каолинита уменьшается (рис. 3,4). Одновременно, с учетом данных рис. 2, получена зависимость количества оставшегося в каждый момент каолинита от времени (рис. 5).

Из анализа дифракционных картин следует, что в формамид-каолиновый комплекс переходят более крупные кристаллы и что проникновение молекул формамида в межслоевое пространство мелких кристаллов прекращается. Отсутствие рефлексов, свойственных смешанослойным образованиям, позволяет предположить, что если в системе и существуют кристаллы, в которых чередуются межслоевые промежутки, заполненные и не заполненные формамидом, то их количество невелико. Можно считать, что большая часть образца состоит из механической смеси кристаллов перешедшего в комплекс каолинита и мелких кристаллов, в которые формамид не внедряется. Таким образом, по отношению к определенному типу органических веществ каолилит представляется состоящим преимущественно из частиц двух типов. Части-

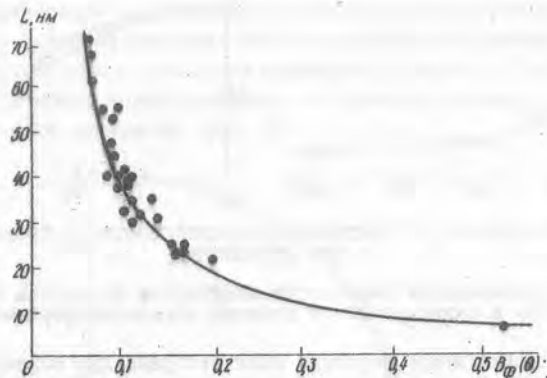


Рис. 6. Зависимость ОКР каолинитов от физического уширения рефлекса 002, определенная методом аппроксимации

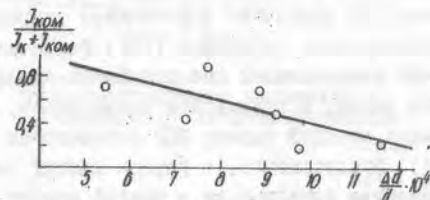


Рис. 7. Зависимость степени внедрения формамида в каолинит от микронапряжения

цы первого типа реагируют с молекулами органических веществ, в то время как частицы второго типа даже при длительном контакте с органическим веществом остаются инертными.

Методы расчета, основанные на анализе формы одного рефлекса, недостаточно строгие и не позволяют исследовать изменение основных факторов, приводящих к уширению дифракционных рефлексов. Изучение тонкой структуры методом аппроксимации по двум порядкам отражений показало, что основной вклад в физическое уширение вносит дисперсность частиц каолинита. На рис. 6 построена зависимость физического уширения от размеров ОКР. Исходные данные получены на  $\text{Cu K}\beta$ -излучении. Для анализа использовались рефлексы 002 и 004. Из дан-

ной зависимости следует, что точность, с которой определяются микронапряжения даже при применении более строгих расчетных методов, из-за малого вклада микронапряжений в общую картину физического уширения невелика. Этим объясняется большой разброс точек на рис. 7. Однако даже при такой погрешности прослеживается тенденция: чем больше микронапряжение в кристаллах, тем меньше степень внедрения в них. При достижении определенного значения микронапряжения внедрение прекращается. В этом случае выявляются особенности частиц, не реагирующих с формамидом.

Разделяя каолиниты на фракции и обрабатывая их ацетатом калия, А.Вевра [21] установил, что в тонкие фракции ацетат калия или не внедряется, или внедряется очень плохо. В действительности оказывается, что небольшие размеры частиц еще не являются критерием инертности каолинита по отношению к молекулам органических веществ. В достаточно представительных сериях исследуемых образцов можно встретить каолиниты, состоящие из мелких кристаллов с удельной поверхностью 30–40 м<sup>2</sup>/г и средней эффективной толщиной частиц 15–30 нм, в которые сравнительно легко внедряются молекулы формамида и других веществ. Так, нередко встречается каолиниты с очень широким пиком 001 и очень слабой дифракционной картиной, но тем не менее в такой каолинит очень хорошо внедрились молекулы ацетата калия. Обработывая ацетатом калия разные фракции нескольких каолинитов, авторы работы [21] показали, что структурная упорядоченность, установленная по рентгенограммам, оказывает вторичное влияние на внедрение, т.е. что процесс внедрения связан с дефектами структуры, но не с хаотическим смещением слоев, которое очень заметно на рентгенограммах порошков. Как только размер частиц становится меньше 0,5 мкм, внедрение прекращается.

Естественно, что частицы каолинита менее 0,5 мкм представляют собой агрегаты из более тонких частиц. Поэтому при внедрении и формамида, и раствора ацетата калия происходит избирательное внедрение молекул указанных веществ в межслоевое пространство каолинитов. Какая-то часть образца представлена как мелкими и совершенными кристаллами, так и крупными, имеющими значительные дефектные области или пакеты дефектных слоев. Подобное предположение было высказано К.Митрой и С.Баташером [22]. При изучении перехода каолинит – метакаолинит ими показано, что до температуры 200 °С увеличивается доля дефектных плоскостей в частицах первого типа, в интервале 300–400 °С повышается дефект-



ность плоскостей в частицах второго типа. В интервале 500–600 °С продолжает увеличиваться дефектность плоскостей второго типа, в то время как частицы первого типа переходят в метакаолинит.

Прогретый нами образец просяновского каолинита при температуре 500 °С в течение 5 ч дал довольно четкую рентгеновскую картину. Рефлексы в области  $2\theta = 19\text{--}23^\circ$  хорошо разрешаются. Однако при обработке формамидом степень внедрения с 0,93 для исходного образца снизилась до 0,56 после пятичасового прогрева. Увеличение дефектности при нагревании отражает увеличение микронапряжений как вдоль нормали к базальным плоскостям, так, возможно, и в других направлениях. Снижение степени внедрения формамида в прогретый каолинит подтверждает наличие указанных выше двух типов микроструктур каолинита.

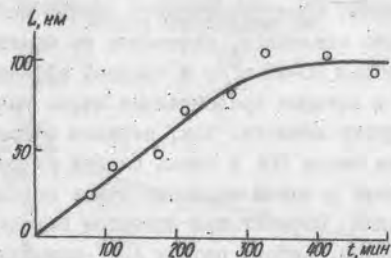


Рис. 8. Увеличение ОКР комплекса в зависимости от времени внедрения формамида

Если сравнивать толщину частиц исходного каолинита и формамид-каолинитового комплекса, то обращает на себя внимание то, что толщина вторых в несколько раз больше, чем первых (рис. 8). Как было показано, молекулы формамида располагаются между слоями таким образом, что слои раздвигаются с периодом идентичности около 1 нм. Следовательно, даже при полном внедрении во все кристаллы средняя толщина слоев должна увеличиваться на 25–30%. Экспериментально наблюдаемое увеличение толщины, по-видимому, связано с тем, что при заливке формамида в каолинит молекулы формамида первоначально располагаются между частицами в один слой, аналогично тому расположению, которое они займут впоследствии между кристаллами. В результате, между различными кристаллами устанавливается постоянное расстояние, которое не изменяется в течение

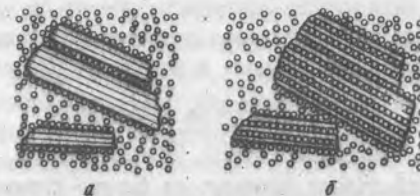


Рис. 9. Увеличение ОКР при внедрении формамида.  
Комплекс: а - частичный; б - полный

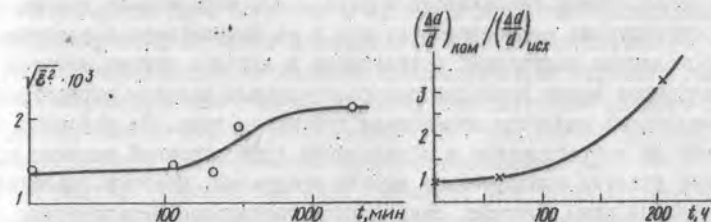


Рис. 10. Увеличение микронапряжений в остатке каолинита в зависимости от времени внедрения формамида

Рис. 11. Относительное увеличение микронапряжений в остатке каолинита

всего времени внедрения формамида. По мере заполнения межслоевого пространства кристаллов молекулами органических веществ все слои раздвигаются точно на такое же расстояние, на котором находились до этого отдельные частицы, т.е. образуется агрегат из нескольких частиц, составляющих в направлении нормали к базальным плоскостям одну ОКР. Естественно, размеры такой ОКР в этом направлении будут превосходить средние размеры частиц, межслоевые промежутки которых заполнены молекулами формамида. Как показывают расчеты, в когерентные области агрегируется небольшое количество кристаллов (рис. 9).

Если исследуется каолинит, в межслоевое пространство которого интенсивно внедряются молекулы органических веществ и остается относительно мало несовершенного каолинита или, точнее, остатка в системе только такой каолинит, в который в течение длительного времени при комнатной температуре не происходит внедрения, то результаты получаются более однозначными: расчетам уже не мешает примесь или остатки несовершенного каолинита. В этом случае

прослеживается зависимость степени внедрения от микронапряжений (рис. IО, II): по мере внедрения остается каолинит с большими микронапряжениями вдоль нормали к базальным плоскостям.

#### Тонкая структура каолинитов при термических превращениях

Известно, что существует зависимость физико-химических свойств каолинитов от их структурных особенностей. Возникает необходимость в количественной оценке факторов, обуславливающих искажения кристаллической структуры. Однако специфика применяемых методов исследования накладывает определенные ограничения как на выбор структурных несовершенств, так и на возможность последующего сопоставления полученных результатов с данными других методов. В настоящее время наиболее распространенным методом структурных исследований является порошковая дифрактометрия. По условиям съемки на дифрактометре в образовании дифракционной картины принимают участие одновременно многие кристаллы, поэтому сведения, полученные этим методом, оказываются достаточно усредненными даже при регистрации одной или нескольких дифракционных картин, что позволяет сравнивать их с результатами термических и других исследований. Кроме того, при съемке на дифрактометре образец находится в нормальных условиях, и это делает возможным изучение образующихся при внедрении органо-глинистых соединений (комплексов).

В то же время интерпретация структурных несовершенств каолинитов по их порошковым дифрактограммам во многих случаях сводится к наиболее легко диагностируемому несовершенству структуры — беспорядку во взаимном наложении слоев или их пакетов. Обычно вычисляется так называемый индекс кристалличности ( $K$ ), который используется для сравнительной качественной оценки степени совершенства структуры. При этом следует учитывать установленную при исследовании природных каолинитов зависимость индекса кристалличности от удельной поверхности, толщины частиц и размеров ОКР [8, 23, 24]. Недавно было доказано, что структурные несовершенства каолинитов обусловлены дефектом упаковки слоев при неупорядоченности в чередовании вакансий октаэдрических позиций от одного слоя к другому. Смещение же слоев на величины, кратные  $\pm 1/3$ , встречается не так уж часто, в то же время более распространены произвольные трансляции [25, 26]. Все эти разновидности дефектов приводят к

размыванию рефлексов с  $K \neq 3$ , т.е. именно тех рефлексов, по которым вычисляется  $K$ . Создается неопределенность при попытке объяснить некоторые физико-химические свойства каолинитов несовершенством их структуры; при этом подразумевается, что несовершенство сводится только к тем факторам, которые могут быть оценены значением индекса кристалличности.

Известно, что в результате механических воздействий на каолиниты эта константа уменьшается еще до образования в образце заметного количества аморфной фазы, т.е. еще до существенного увеличения его удельной поверхности. Полученные несовершенные каолиниты отличаются друг от друга в основном индексом кристалличности и микронапряжениями вдоль нормали к базальным плоскостям [8, 27]. В этом случае уменьшение индекса кристалличности отражает увеличение микронапряжений. Таким образом, использование данного параметра для оценки структурных особенностей каолинитов приводит к неоднозначности в определении природы несовершенства.

С другой стороны, как было показано, внедрение органических молекул в межслоевое пространство каолинитов носит избирательный характер. Так как различия во внедрении могут быть отражением определенных структурных несовершенств, важно выяснить их природу и влияние на кинетические параметры реакции дегидроксиляции каолинитов, используя для этого методы порошковой дифрактометрии и термического анализа. Параметры тонкой структуры каолинитов из Просьяновского, Новоселицкого и Гудовского месторождений рассчитывались методом аппроксимации [28], профили дифракционных рефлексов 002 и 004 получены на монохроматическом  $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Отделение физического уширения от инструментального проводилось по эталонному образцу диоксидита. Термические исследования осуществлялись на дериватографе фирмы МОМ (ВНР) при скорости 0,16 К/с. Навеска составляла 0,23 г. Для определения кинетических параметров реакции дегидроксиляции по кривым потери массы в температурном интервале 480–500 °С использовался метод Х.Хоравица и К.Метцгера [29], распространенный на случай, когда порядок реакции заранее не известен [30]. В качестве органического вещества для получения органо-каолинитовых соединений при внедрении использовались формамид. Каолиниты обрабатывались формамидом в нормальных условиях до прекращения внедрения, степень внедрения оценивалась по отношению интенсивности базального рефлекса органо-каолинитового соединения к сумме интенсивностей базальных рефлексов соеди-

нения и чистого каолинита. Поведение формамида при внедрении в различные каолиниты, как показали наблюдения, совпадает с поведением других органических молекул. Высокой степени внедрения формамида, например, в просьяновский каолинит соответствует такое же внедрение ацетата калия, гипразина и др. Если в какой-либо каолинит формамид не внедряется или внедряется мало, то перечисленные вещества ведут себя аналогичным образом.

Результаты измерений параметров тонкой структуры кристаллов позволили определить микронапряжения в направлении вдоль нормали к базальным плоскостям: от  $4 \cdot 10^4$  до  $13 \cdot 10^4$ . Для глуховского каолинита это значение, по-видимому, еще больше, но измерить его трудно, так как интенсивность рефлекса 004 мала и возникают большие погрешности при отделении сигнала от фона. Вычисленное значение кажущейся энергии активации процесса дегидроксилации просьяновского каолинита совпало с имеющимися для этого каолинита литературными данными - 217 кДж/моль [31]; наименьшее значение энергии активации было получено для глуховского каолинита - 176 кДж/моль. Кажущаяся энергия активации, как показали наблюдения, не зависит от индекса кристалличности. Серия выбранных для исследования образцов охватила широкий диапазон изменений степени внедрения. Так, в глуховский каолинит формамид не внедрялся в течение длительного времени, тогда как в просьяновский, владимирский и другие каолиниты внедрение происходило гораздо быстрее и степень внедрения достигала 0,98. На степень внедрения практически не влияла ни длительная обработка образцов раствором КОН до увеличения удельной поверхности в 1,5-2 раза, ни предварительный прогрев образцов в течение 10-50 мин при температуре 300-350 °С, ни механическая обработка исходных каолинитов с целью снижения их степени совершенства искусственным путем.

Как указывалось, степень внедрения формамида в межслоевое пространство каолинитов обратно пропорциональна микронапряжениям (см. рис. 7). Данная зависимость не является достаточно строгой по ряду причин: при анализе тонкой структуры образцов, имеющих малые ОКР, уширение линий происходит в основном за счет дисперсности. В этом случае погрешность при определении микронапряжений велика из-за их относительно небольшого вклада в общую картину уширения. Если исследуются образцы с большими ОКР, то увеличивается ошибка при отделении физического уширения от инструментального, что снижает точность определения как размеров ОКР, так и

микронапряжений. Кроме того, можно предположить некоторое влияние микронапряжений и в других направлениях, не рассматривавшихся в данной работе.

Следует также отметить, что природа микронапряжений в направлении вдоль нормали к базальным плоскостям в природных несовершенных кристаллах и в кристаллах, совершенство структуры которых искусственно снижено механической обработкой, по-видимому, разная. Это следует из того, что искусственное несовершенство может быть частично ликвидировано путем гидротермальной обработки [22]. Увеличивающиеся при длительных механических воздействиях микронапряжения не влияют на степень внедрения формамида, а при термическом анализе таких каолинитов формальный порядок реакции дегидроксилации, определенный по форме кривой ДТА, практически не меняется [27]. В какой-то мере это еще раз подтверждает высказанное ранее предположение, что такие несовершенные каолиниты не являются аналогами природных несовершенных каолинитов [8].

Локализованные в пределах кристалла или пакета слоев микронапряжения распределены определенным образом по значениям. В кристаллах с небольшими микронапряжениями молекулы формамида внедряются относительно легко, за более длительное время происходит внедрение в кристаллы с большими микронапряжениями, в результате образец остающегося каолинита обогащается частицами с большими микронапряжениями (см. рис. 10). Некоторая пологость начального участка кривой, возможно, отражает определенное влияние размеров кристаллов на скорость внедрения.

Согласно общим представлениям о кинетике разложения твердых веществ [33], зародыши ядер, являющиеся начальными участками разложения твердого вещества, расположены в областях с разупорядоченным строением. Атомы исходного вещества в таких точках менее плотно координированы, а перестройка в этих местах происходит легче, поскольку в процессе принимает участие меньшее число связей или же сами связи в той или иной степени ослаблены.

Интерпретируемые как участки с разупорядоченным строением области с развитыми микронапряжениями, в зависимости от значений последних, могут определять кинетические параметры реакции дегидроксилации каолинитов. Этим можно объяснить полученную зависимость кажущейся энергии активации от микронапряжений (рис. 12). Между энергией активации и степенью внедрения должна существовать зависимость, так как участки с несовершенной структурой, влияя на ки-



нетические параметры, в других условиях оказывают определенные затруднения внедряющимся в межслоевое пространство молекулам органического вещества. В отличие от микронапряжений ошибки при определении кажущейся энергии активации и степени внедрения формамида меньше, поэтому установленная зависимость между степенью внедрения и энергией активации выполняется более строго (рис. 13).

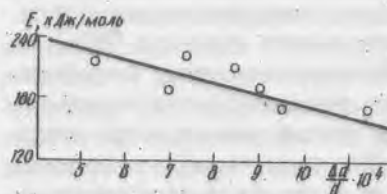


Рис. 12. Зависимость энергии активации дегидроксиляции каолинитов от микронапряжений

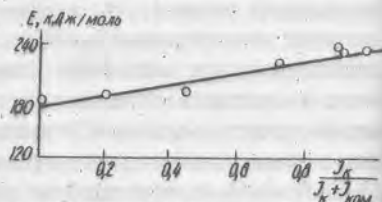


Рис. 13. Зависимость энергии активации от степени внедрения формамида

Среди каолинитов с близкими удельными поверхностями и размерами ОКР вдоль нормали к базальным плоскостям, например просняновских ( $K = 1,2$ ), владимирских ( $K = 0,7$ ) и новоселицких ( $K = 1,25$ ), наибольшая разупорядоченность во взаимном наложении слоев наблюдается во владимирском каолините, а наименьшая — в новоселицком. Однако степень внедрения формамида во владимирский каолинит — 0,92, в то время как в новоселицкий — 0,2. Кроме того, механическое воздействие на каолинит приводит прежде всего к нарушению порядка во взаимном наложении слоев, не меняя при этом степени внедрения. Возможно, существуют другие факторы несовершенства, которые в большей мере, чем беспорядок во взаимном наложении слоев, сказываются на энергетическом состоянии решетки каолинита и проявляются в процессе перестройки ее при нагревании. Возможно также, что причины возникновения микронапряжений в кристаллах природных каолинитов кроются в предистории их образования и относительно мало меняются в течение последующих природных механических воздействий. Этим объясняется высокая степень внедрения органических веществ в некоторые перекристалленные каолиниты. Наиболее вероятной причиной микронапряжений являются, по-видимому, дислокационные стенки, возможность существования которых предполагается при объяснении пониженной механической устойчивости не-

совершенных каолинитов [34]. Затрудняя или ограничивая внедрение молекул, они тоже влияют на кинетику разложения каолинита, так как в этом случае возможно развитие процесса по пути дислокаций [35]. Кроме того, установленные недавно смещения вакансий октаэдрических мест также могут быть теми зародышами, с которых начинается разложение каолинитов при переходе каолинит — метакаолинит.

Следует обратить внимание на роль наиболее тонкой фракции образцов и распределение частиц по форме и размерам при изучении свойств каолинитов. Количество мелких, крупных, таблитчатых, удлиненных и других частиц существенно меняется даже в пределах одного и того же образца. Предполагается, что термограммы, ИК-спектры, химический состав и другие свойства каолинитов обусловлены их природной микрогетерофазностью [36]. Поэтому совершенствованные способы фракционирования и последующее раздельное изучение фракций представляется в настоящее время весьма актуальным.

Как было показано в работе [5], для многих каолинитов размер ОКР в направлении вдоль нормали к базальным плоскостям совпадает с толщиной кристаллов. Однако встречаются и крупные мозаичные кристаллы, состоящие из мелких кристаллитов, которые могут быть сцементированы таким образом, что их удельная поверхность будет представлять удельную поверхность агрегатов. Другие мозаичные крупные кристаллы могут иметь удельную поверхность мелких кристаллитов, составляющих крупные кристаллы. Поэтому изучалась связь особенностей тонкой структуры и формы термических эффектов, имеющая значение при интерпретации термограмм глинистых минералов. Исследовались каолиниты из различных месторождений: Глуховецкого, Глуховского, Новоселицкого, Просняновского, Владимирского и др.

Термические исследования проводились при скорости нагрева 0,17 К/с, скорости вращения бумаги 50°, навеске 600 мг (рис. 14). Определялись следующие характеристики: индекс формы термического эффекта  $f$  (по Х.Е.Киссенгеру) и степень превращения к моменту максимальной скорости развития термической реакции  $\zeta_s = \frac{w - w_f}{w_0 - w_f}$ , где  $w_f$  — конечная масса;  $w$  — масса при данной температуре;  $w_0$  — начальная масса образца. В результате анализа было установлено, что в зависимости от природы каолинитов индекс формы термического эффекта меняется от 0,35 до 0,85.

Индекс формы термического эффекта  $f$  связан с порядком реакции [37], в свою очередь степень превращения  $\zeta_s$  также зависит от

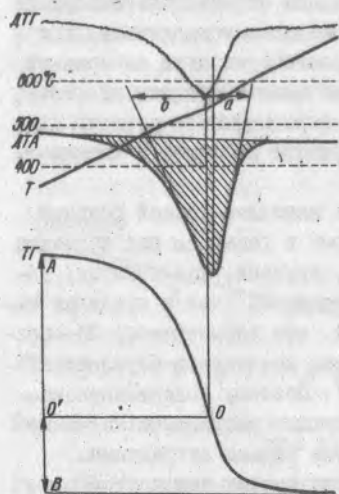
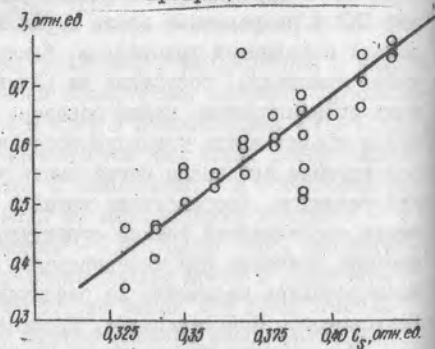


Рис. 14. Участок термограммы дегидроксиляции каолинита

Рис. 15. Зависимость индекса формы эндотермического эффекта от степени превращения



порядка реакции [29]. Исходя из этого можно предположить, что  $I$  и  $C_s$  взаимосвязаны (рис. 15). К тому же на эту зависимость почти не влияют условия проведения эксперимента, что позволяет использовать ее для анализа смесей, когда вычислить одну из данных характеристик не представляется возможным.

Асимметричные и узкие пики ДТА в области температур 560–580 °С имеют каолиниты, тонкая структура кристаллов которых представлена малыми ОКР. При этом границы между ОКР не препятствуют выделению продуктов термического разложения каолинита. Если ОКР имеют небольшие размеры, но границы между ними таковы, что затрудняют выделение газообразных продуктов реакции, т.е. мелкие кристаллиты сцементированы в крупные агрегаты (фото 10), то форма термического эффекта симметрична (рис. 16). Описанные случаи являются крайними, промежуточные состояния образцов, т.е. тех, толщина частиц которых связана с удельной поверхностью, при тер-

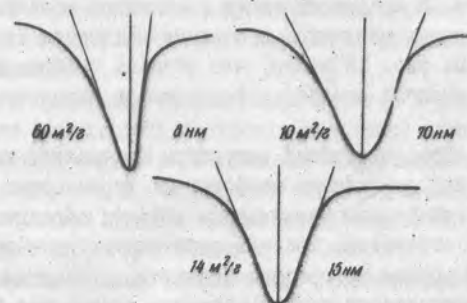


Рис. 16. Форма эндотермического эффекта каолинитов разной удельной поверхности и толщины частиц

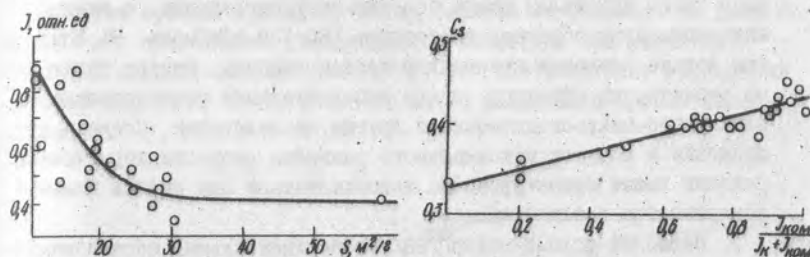


Рис. 17. Зависимость индекса формы эндотермического эффекта от удельной поверхности

Рис. 18. Зависимость степени превращения от степени внедрения формамида

мическом анализе дают эффект ДТА, индекс формы которого также связан с удельной поверхностью (рис. 17). Другими словами, значения индекса формы зависят не только от размеров кристаллов каолинитов, но и от способа соединения мелких кристаллитов в агрегаты, а также мозаичного раскалывания крупных кристаллов. При внедрении молекул органических веществ в межслоевое пространство в первую очередь возникают микронапряжения в кристаллах. Вещество, цементирующее кристаллы в агрегаты, при длительной обработке формамидом не препятствует проникновению последнего по межзерненным границам к кристаллитам, с которыми впоследствии реагирует. Кристаллиты могут быть тонкими (15–20 нм), а агрегаты – более толстыми. Однако встречаются довольно толстые кристаллы (50 нм) с большими микро-

напряжениями. В кристаллы таких каолинитов молекулы формамида внедряются очень медленно, и степень внедрения оказывается весьма низкой. Из рис. 18 видно, что степень превращения каолинитов зависит от степени внедрения формамида в межслоевое пространство каолинитов.

Таким образом, тонкая структура кристаллов каолинита оказывает существенное влияние на форму их термических эффектов. Наиболее симметричны эндотермические эффекты образцов крупных кристаллов или агрегатов, ведущих себя как крупные кристаллы. В такие образцы хорошо внедряется формамид, а энергия активации процесса дегидроксиляции данных образцов составляет 200–250 кДж/моль; мелкие кристаллы каолинитов или мозаичные крупные кристаллы дают эндотермический эффект узкий и асимметричный. В большинстве случаев такие кристаллы имеют большие микронапряжения, а энергия активации этих образцов составляет 160–180 кДж/моль. На основании только размеров кристаллов нельзя сказать, какова будет форма термических эффектов, нужны дополнительные рентгеновские, электронно-микроскопические и другие исследования. Степень превращения в моменту максимального развития скорости термической реакции может ориентировочно использоваться для оценки степени совершенства каолинитов.

Наиболее полный обзор [38] экспериментальных исследований влияния размеров и упаковки частиц образца на площадь термического эффекта показывает, что площадь пика кривой ДТА обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца, который в свою очередь зависит от распределения частиц по размерам и плотности их упаковки. В работе [36] приводятся сведения о слабом влиянии степени дисперсности тонкодисперсного материала на площадь термического эффекта. К тому же большинство выкладок теории термического анализа, ограничивая размеры частиц (не больше 5–10 мкм и не меньше 0,1 мкм), не учитывает особенности их формы. Полученные зависимости температуры, соответствующей максимуму пика, амплитуды эндотермического эффекта и других характеристик от размера частиц для глинистых минералов требуют уточнения. По данным многочисленных электронно-микроскопических исследований, пластинчатые кристаллиты каолинита имеют в длину несколько микрометров, в то время как их толщина может быть в десятки раз меньше. Очевидно, чтобы получить экспериментальные зависимости параметров термического эффекта от степени дисперсно-

сти, необходимо отказаться от характеристики частиц по средним радиусам и ввести морфологические параметры реальных кристаллов глинистых минералов.

Результаты сравнения толщины кристаллитов с удельной поверхностью [5] дают возможность построить некоторые зависимости параметров термического эффекта от удельной поверхности образцов, учитывая при этом, что в большинстве случаев удельная поверхность в значительно большей степени обусловлена толщиной, чем другими морфологическими характеристиками кристаллитов.

Приведенная к единице массы после удаления адсорбированной воды амплитуда эндотермического эффекта перехода каолинит – метакaoлинит сравнивалась с удельной поверхностью образцов (рис. 19). Полученная кривая по форме близка к теоретической [36], если в качестве среднего радиуса частиц берется их толщина. Из рис. 19 видно, как существенно увеличивается амплитуда при увеличении удельной поверхности до 25–30 м<sup>2</sup>/г, что соответствует уменьшению толщины частиц от 60–70 до 20–30 нм. В дальнейшем кривая выполаживается.

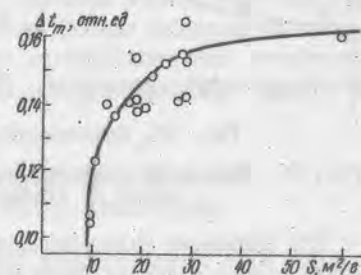


Рис. 19. Зависимость амплитуды эндотермического эффекта каолинита от удельной поверхности образцов

Для количественных определений теплоты реакции перехода каолинит – метакaoлинит проводилось предварительное определение термического сопротивления  $R$ , включающего термические сопротивления среды в нагревательной печи, тиглей, образца и т.д. Если допустить, что распределение температур во внутренних объемах печей гомогенное, можно использовать уравнения, приводящие в конечном счете к выражению для вычисления теплоты реакции [39]:  $\Delta H = K \cdot S_{эфф}$ , где  $K = \frac{1}{\rho}$ ;  $S_{эфф}$  – площадь термического эффекта. Термическое сопротивление определялось по известным теплотам плавления чистых эталонных веществ:



Вещество	Молярная теплота, кДж/моль
$C_{10}H_8$	18,948
$AgNO_3$	11,520
$KNO_3$	9,606
$LiBr$	12,916
$LiCl$	13,376
$NaI$	28,750

На рис. 20 показано, что термическое сопротивление относительно медленно изменяется до температур 450–500 °С и затем существенно увеличивается. Кривая позволяет определять значение теплового эффекта реакции в интервале 100–300 °С.

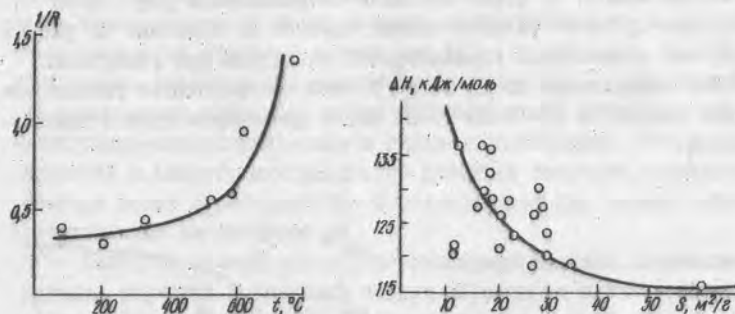


Рис. 20. Зависимость  $1/R$  от температуры

Рис. 21. Изменение теплоты реакции дегидроксиляции в зависимости от удельной поверхности

При выделении эндотермического эффекта для определения его площади особое значение имеет установление его начала и конца, особенно при существенном изменении теплофизических свойств образца во время реакции. Предложенное вычисление начала термического эффекта [40] требует предварительного расчета кинетических параметров реакции, что может быть выполнено многими методами, дающими разные результаты. Однако приведенные в той же работе сведения о температурах начала реакции дегидроксиляции различных каолинитов позволили с небольшой погрешностью принять за начало термического эффекта температуру 400 °С и от этой точки параллельно базовой линии проводить отделение площади пика,

Как следует из рис. 21, с увеличением удельной поверхности

теплота реакции каолинит – метакаолинит уменьшается, что связано как с уменьшением толщины частиц, участвующих в реакции, так и с увеличением площади поверхностного слоя, теплофизические свойства которого отличаются от свойств, характерных для объема вещества.

Зависимость теплоты реакции, амплитуды термического эффекта, индекса формы, индекса кристалличности и других параметров от толщины частиц дает возможность представить эти теплофизические характеристики каолинита на стадии его зарождения, т.е. в тот начальный период гипергенеза, когда количество образовавшегося каолинита не позволяет исследовать его упоминаемыми методами как самостоятельную фазу. Возможно, такие тонкие чешуйки каолинита обладают низким индексом кристалличности, асимметричным эндотермическим эффектом, микронапряжения их превышают  $10^{-3}$ , энергия активации процесса дегидроксиляции менее 170–160 кДж/моль, а теплота реакции перехода каолинит – метакаолинит не превышает 110–115 кДж/моль. Внедрение органических молекул в межслоевое пространство таких каолинитов происходит значительно медленнее, а степень внедрения оказывается низкой. Некоторые результаты исследования каолинитов подтверждаются при изучении тонкой структуры других минералов. Так, при исследовании влияния размеров ОКР гидраргиллита на кинетику и продукты его дегидратации было установлено, что с уменьшением ОКР исходного  $Al(OH)_3$  уменьшается энергия активации дегидроксиляции [41].

#### Г Л А В А П. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕВРАЩЕНИЙ МИНЕРАЛОВ В МОДЕЛИ ГИПЕРГЕНЕЗА

Основной движущей силой структурных преобразований в условиях гипергенеза является высокий градиент концентраций структурообразующихся катионов на границе раздела минерал – вода, стационарность которого поддерживается конвективным потоком грунтовых вод, извлекающим растворимые компоненты поверхностного слоя твердой фазы. Постоянное стремление объема твердой фазы перейти в состояние поверхностного слоя способствует появлению на поверхности раздела очередных сеток структурообразующих катионов, и этот процесс существенно усиливается механической расклинивающей работой молекул воды (эффект Ребиндера).

Выполнение этих условий при моделировании гипергенеза достигается как в экстракторах Сокслета, так и в других устройствах,

способствующих удалению с поверхности твердой фазы растворимых катионов. К числу таких экспериментальных устройств, в которых сочетаются процессы удаления с поверхности катионов и механическая работа деформации, можно отнести ультразвуковой электродиализатор, сконструированный в нашей лаборатории.

#### Ультразвуковой электродиализ

Электрическое поле в электродиализаторе создает благоприятные условия для поддержания постоянного высокого градиента концентраций основных структурообразующих катионов на границе раздела фаз благодаря непрерывному удалению катионов с поверхности раздела. Это явление в каком-то приближении имитирует дренаж пород грунтовыми водами. Ультразвук в электродиализе применялся с целью интенсифицировать механическую работу деформации поверхности твердой фазы, что должно приводить к постоянному ее обновлению и более активному взаимодействию минерала со средой как одним из основных агентов выветривания. В отношении механизма действия ультразвуковых волн на твердое тело в жидкости многое остается неясным. Одни исследователи [42] полагают, что ультразвуковая волна, проходя через диспергируемую частицу, вызывает в различных ее точках разные ускорения, которые способствуют возникновению сил, стремящихся разорвать частицу. Другие [43] считают, что действие ультразвука направлено на увеличение эффекта трения частиц друг о друга и кавитации. Существует и противоположная точка зрения [44], согласно которой ультразвук оказывает не диспергирующее, а коагулирующее или агрегирующее действие. Поэтому представляет интерес изучение влияния ультразвука на процесс электродиализа различных структурных модификаций минералов.

Ультразвуковой электродиализ проводился в модификационных трехкамерных электродиализаторах Паули. Низкочастотные ультразвуковые колебания подводились в среднюю камеру диализатора стандартным магнитостриктером ультразвукового генератора УЗДН-1, при этом герметизация осуществлялась с помощью уплотнителя специальной конструкции. Для подвода высокочастотных ультразвуковых колебаний использовался диализатор с тубусом в нижней части средней камеры, тубус вводился в шахту ультразвукового генератора УЗДН-2. Высокочастотные ультразвуковые волны, излучаемые кристаллом пьезокварца, отражались зеркалом-концентратором в центральную камеру диализатора. Герметизация в этом случае осуществлялась с помощью пленки из

фторпласта—4 толщиной 5 мкм. Образец размещивался с помощью обычной механической мешалки, которая впоследствии в высокочастотном ультразвуковом электродиализаторе была заменена шнековой.

Для термостатирования диализата в средней камере были вмонтированы холодильники-змеевики. Охлаждение диализаторов необходимо, так как при длительной работе они нагреваются настолько, что способны самопроизвольно деформироваться. Кроме того, изменение температуры минерала и среды ведет к изменению некоторых параметров ультразвукового излучения.

Автоматизированное устройство позволяло включать и выключать ультразвук через интервалы времени от нескольких секунд до 6 мин.

В средней камере диализаторов помещалось по 10 г очищенного, измельченного до требуемого размера (обычно не более 100 мкм) вещества. Все камеры заполнялись до верхней метки дистиллированной водой, и на электродах электродиализатора устанавливалось напряжение 400 В. Одновременно включались генераторы УЗДН-1 и УЗДН-2, мешалки и автомат. Через определенные промежутки времени (5, 15, 30, 60, 75 ч, а иногда и чаще) диализаты из крайних камер сливались для анализа на калий, натрий, алюминий и кремний, а также для измерения pH. После каждого слива в крайние камеры заливалась свежая дистиллированная вода, и электродиализ продолжался. Во избежание самопроизвольной диффузии из крайних камер в среднюю диализаты находились только под напряжением, а при выключении тока на ночь они сливались в полиэтиленовую, капроновую или фторпластовую посуду, чтобы исключить выщелачивание из посуды указанных выше элементов. Зависимость выноса элементов из минералов при ультразвуковом электродиализе от количества проходящего через электродиализаторы электричества определялась с помощью кулометров (по осажденной меди). По полученным данным строились графики выхода элементов из минералов в зависимости от времени электродиализа и от количества электричества, прошедшего через электродиализаторы.

С электродиализом нефелина отрабатывалась методика эксперимента, отладка аппаратуры, подборка параметров ультразвука, размеров частиц минералов. Был проведен повторный ультразвуковой электродиализ ранее диализованного образца нефелина, предварительно высушенного и измельченного. Экспериментально установлено, что оптимальной степенью измельчения минерала является порошок фракции 100 мкм. Большая сила тока способствует осаждению рыхлой меди на пластинках кулометров. В полученных через 5, 15, 30, 60 и 75 ч

диализатах находится достаточное для точного определения количество элементов. При этом графики выноса элементов во времени достаточно наглядны, сопоставимы (рис. 22) и убедительно показывают интенсификацию диализа ультразвуком. Так, натрий при низкочастотном ультразвуковом электродиализе выносится в количестве 300 мг (за 130 ч), при высокочастотном – 270 мг, а при обычном – 210 мг. Калий выносится в меньших количествах и составляет при низкочастотном ультразвуковом электродиализе 180 мг (за 130 ч), при высокочастотном – 125 мг и при обычном электродиализе – 75 мг.

Влияние ультразвука на вынос кремнезема менее выражено, хотя и здесь наблюдается закономерность – низкочастотный ультразвуковой электродиализ (145 мг) > высокочастотный ультразвуковой электродиализ (115 мг) > обычный электродиализ (90 мг) за 130 ч. Следует отметить, что натрий и калий выносятся только в катионитовую камеру, тогда как кремнезем выносится в обе камеры и концентрация его в анионитовой камере обычно выше.

Алюминий выносится в крайне незначительных количествах, поэтому его можно считать практически неподвижным. Для нефелина фракции 10 мкм потеря алюминия при ультразвуковом низкочастотном электродиализе составляет всего 0,26 %, при высокочастотном – 0,35 % и при обычном – 0,20 % содержания алюминия в исходном образце (32,61 %). Для нефелина А фракции 100 мкм эти значения еще ниже: для низкочастотного ультразвукового электродиализа – 0,03 %, для высокочастотного – 0,06 %.

Иконгруэнтный характер растворения минерала следует из последовательного ряда подвижности компонентов  $Mg > K > SiO_2 \gg Al$ . Ультразвуковым диализом четко подтверждается тенденция полного удаления крупных щелочных катионов: за 80 ч при низкочастотном ультразвуковом электродиализе удалено из поверхностного слоя нефелина В 18,65 % натрия, 34,45 % калия от содержания в исходном образце и частично удален кремнезем (3,07 %); алюминий практически не фиксируется в диализатах. В отцентрифугированном и профильтрованном растворе из центральной камеры после электродиализа минерала в течение 130 ч алюминий не обнаружен. Таким образом, после удаления легкоподвижных щелочных катионов алюминий и кремнезем остаются в структуре минерала.

Диализовался образец лабрадора фракции 100 мкм. Параметры ультразвука те же, что и для нефелина В. Результаты электродиализа представлены на рис. 23. Сопоставление графиков выхода элемен-

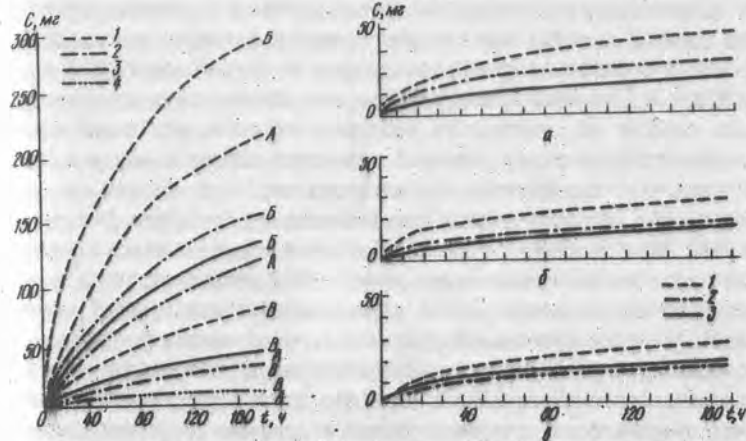


Рис. 22. Выход элементов из нефелина при ультразвуковом электродиализе. Фракция: А – 100 мкм, В – 10 мкм, В – исходный образец; 1 – натрий; 2 – калий; 3 – кремнезем; 4 – алюминий

Рис. 23. Выход элементов из лабрадора при ультразвуковом электродиализе: а – низкочастотном; б – высокочастотном; в – без ультразвуковой обработки; 1 – натрий; 2 – калий; 3 – кремнезем

тов из лабрадора с графиками выноса элементов из нефелина А фракции 100 мкм показывает их сходство для низкочастотного ультразвукового электродиализатора. Различие в количестве вынесенных компонентов таково (в мг): натрия – 28, калия – 18, кремнезема – II за 80 ч из лабрадора; натрия – 196, калия – 90, кремнезема – II за это же время из нефелина А. Относительная потеря щелочных катионов в процентном отношении близка: натрия у лабрадора – 8,09, у нефелина А – 12,45 %; калия у лабрадора – 18,89, у нефелина – 17,54 %. Подобная зависимость установлена и для высокочастотного ультразвукового, и для обычного электродиализа лабрадора.

При ультразвуковом электродиализе мусковита наблюдается интенсивный вынос только калия. Очевидная прочность слоя тормозит действие ультразвука, оказывающее слабое влияние на вынос кремнезема. В случае с нефелином кремнезем выносился в больших количествах даже в электродиализаторе без ультразвуковой обработки.

Как видно, по данным ультразвукового и обычного электродиализа



лиза однозначно устанавливается инконгруэнтный характер растворимости полевых шпатов, при котором алюминий остается неподвижным в процессе обработок, кремнезем выходит в виде положительно и отрицательно заряженных ионов, причем содержание его в диализате больше зависит от химического состава и строения исходного минерала, чем от вида ультразвуковой обработки. Выход калия и натрия осуществляется практически только в виде ионов и зависит от состава исходного минерала и вида ультразвуковой обработки. Вид ультразвуковой обработки влияет на количество вышедших элементов или комплексов, но что более всего важно — это вполне ощутимая в эксперименте механическая работа деформации (низкочастотный электродиализ), которая существенно усиливает преобразование поверхностного слоя. С определенной долей достоверности эта работа может обусловить менее интенсивное, но более длительное расклинивание блоков твердой фазы адсорбированными молекулами воды или более полярными органическими молекулами.

#### Обработка в экстракторах Сокслета

Другой моделирующей системой создания и поддержания высокого градиента концентраций на границе раздела фаз минерал — вода были выбраны приспособленные ранее для подобных целей Ж.Педро [45] экстракторы Сокслета, дающие возможность производить длительный непрерывный дренаж минералов водой.

Существенным недостатком прибора является растворимость в условиях эксперимента стекла "Пирекс", из которого он изготовлен. Выносимые из стекла натрий и кремний могут искажать количественные характеристики растворения минералов. Для исключения возможных ошибок в начале, середине и конце эксперимента контролировалось содержание в экстракционной жидкости элементов, вышедших после дренажа экстракторов без образцов минералов. Все расчеты производились с учетом этой поправки. Детальное описание методики эксперимента приведено в работах [46, 47]. Следует только упомянуть, что общий объем воды составлял 300 л при средней скорости дренирования 2,5–3,0 л/сут. Температура воды около 70–75°C с pH 6,7<sup>±</sup>0,1.

Для исследования были отобраны: анортит № 90–97 из анортозитов Среднего Побужья, лабрадор из лабрадоритов Житомирской области, альбит и микроклин из пегматитовых жил Приазовья, ортоклаз из пегматитов Волни, нефелин из нефелиновых сиенитов Приазовья. Мономинеральные фракции образцов были подготовлены в лаборатории

обогащения ИГЧМ АН УССР по обычным методикам. Мономинеральность образцов оценивали по данным химического анализа и рентгеновской дифрактометрии. Анортит и нефелин практически мономинеральны, альбит содержит около 10 % ортоклаза, микроклин — 10 % альбита и ортоклаз — около 25 % альбита.

Результаты анализа фильтратов послужили исходным материалом для расчетов (табл. I) и построения графиков изменения скорости выхода структурообразующих катионов и кремнезема из минералов в зависимости от количества продренированной воды. В ходе эксперимента в фильтратах были обнаружены кремнезем и катионы кальция, натрия, калия. Алюминий отмечался в незначительных количествах в фильтратах только в течение первых 15 сут эксперимента; железо в течение всего эксперимента в фильтратах не было установлено, но осаждалось на упаковке образцов и на зернах минерала в виде характерных бурых налетов рентгеноаморфного гидроксида.

Т а б л и ц а I. Суммарный выход компонентов из минералов

Минерал	Кремнезем			Натрий			Калий		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Нефелин	452,5	40,2	8,9	158,0	25,5	16,1	51,6	8,7	16,9
Анортит	430,0	28,7	6,7	5,5	1,2	21,8	1,5	0,5	33,7
Лабрадор	554,9	14,6	2,6	47,3	3,7	7,8	12,0	0,5	41,7
Альбит	656,1	6,7	1,0	91,0	2,8	3,1	20,0	0,7	3,5
Микроклин	642,0	5,9	0,9	16,0	1,7	10,6	137,6	1,1	0,8
Ортоклаз	648,6	6,7	1,0	33,2	1,0	3,0	107,5	1,0	0,9

Минерал	Кальций				Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		
	1	2	3	4	5	6	7
Нефелин	—	—	—	74,4	0,1	1,8	18,0
Анортит	194,8	7,3	3,7	37,7	0,1	0,5	5,0
Лабрадор	98,0	3,4	3,5	22,2	0,1	0,4	4,0
Альбит	14,7	1,4	9,5	11,6	0,1	0,5	5,0
Микроклин	4,2	0,6	14,2	9,3	0,1	0,2	2,0
Ортоклаз	5,6	0,9	16,1	9,6	0,1	0,2	2,0

Примечание: 1 — содержание компонента в 1 г навески образца по данным химического анализа (в мг); 2 — зафиксированное в фильтрате содержание компонента, отнесенное к 1 г навески (в мг); 3 — отношение 1 к 2 (в %); 4 — суммарный выход всех компонентов из 1 г минерала (в мг); 5 — до дренирования; 6 — после дренирования; 7 — прирост поверхности — отношение 6 к 5.

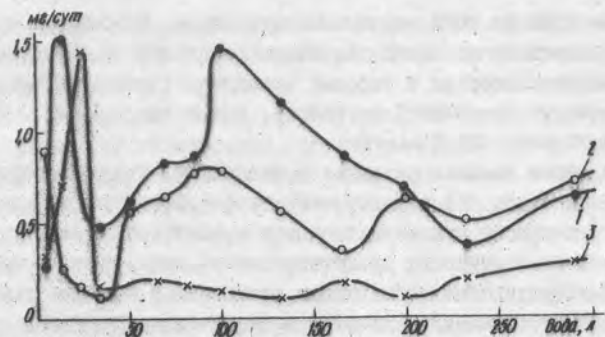


Рис. 24. Изменение скорости выхода элементов и соединений из нефелина в зависимости от количества продреннированной воды:  
1 - кремнезем; 2 - натрий; 3 - калий

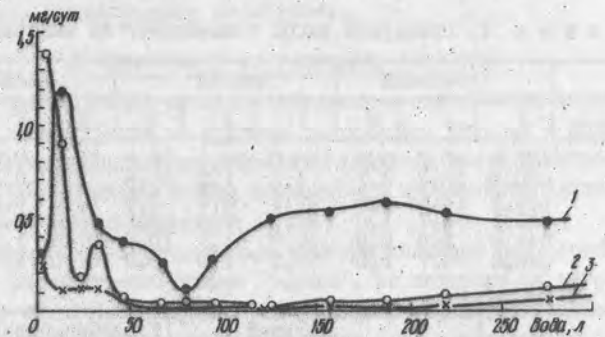


Рис. 25. Изменение скорости выхода элементов и соединений из лабрадора в зависимости от количества продреннированной воды:  
1 - кремнезем; 2 - натрий; 3 - калий

В целом начальный этап характеризуется максимально высокими скоростями выхода структурообразующих катионов в раствор в связи с интенсивным растворением как дефектного поверхностного слоя зерен порошка минерала, обладающего повышенной реакционной способностью, так и адсорбированной на поверхности зерен тончайшей минеральной фракции [49].

Выход кремнезема начинается с более низкого по сравнению с последующими значения регистрируемой в фильтрате концентрации за сутки, в то время как для натрия и калия эти начальные значения максимальны (рис. 24-26).

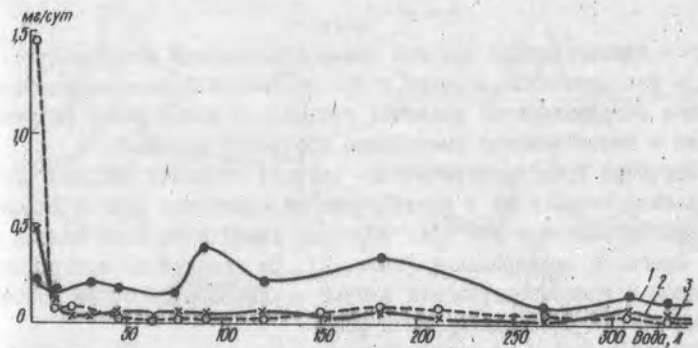


Рис. 26. Изменение скорости выхода элементов из микроклина в зависимости от количества продреннированной воды:  
1 - кремнезем; 2 - натрий; 3 - калий

Растворение поверхностных слоев минералов носит неравномерный характер. Колебания скорости выхода структурообразующих катионов и кремнезема значительно превышают ошибку аналитического определения их концентраций в фильтрате (для кремнезема, алюминия, кальция она составляет 10 %, для натрия и калия - 5 %). Чем интенсивнее разрушается поверхность, тем больше "амплитуда" этих колебаний. Характерно, что максимумы скорости для щелочных катионов и кремнезема не совпадают. Если наблюдается рост скорости выхода кремнезема, то скорость выхода калия и натрия падает. Такая зависимость, по-видимому, отражает специфику послойного растворения зерен [49]. Вначале в фильтрат уходят катионы калия и натрия, расположенные по плоскостям спайности, а затем происходит перестройка в следующих по глубине сетках структуры с аллюмосиликатными тетраэдрами, и наблюдается спад концентрации для щелочных катионов при увеличении концентрации кремнезема в фильтрате.

По суммарному выходу катионов устанавливается ряд увеличения устойчивости минералов к действию факторов выветривания: нефелин < анортит < лабрадор < микроклин < ортоклаз. С этим рядом хорошо согласуются изменения удельной поверхности порошков минералов в результате дренирования, измеренные методом тепловой десорбции аргона. Наибольший прирост удельной поверхности имеют наименее устойчивые в условиях эксперимента минералы.

Это явление объясняется самопроизвольной диспергацией частиц исходного минерала силами расклинивающего давления молекул воды [50]:

$$\rho = \sigma - \sigma_{кр/жс}$$

где  $\sigma$  — поверхностная энергия свежесформированной поверхности;  $\sigma_{кр/жс}$  — поверхностная энергия гидратированной поверхности. Возникающее расклинивающее давление приводит к дальнейшему развитию трещины и значительному уменьшению прочности минерала.

Изучение гранулометрического состава порошков методом сухого просеивания через сита с последующим взвешиванием каждой выделенной фракции показало для всех образцов увеличение доли мелких фракций в процессе дренирования (табл. 2). На увеличение поверхности минералов в ходе эксперимента влияют также поверхностные новообразования в виде высокодисперсной фазы.

Изучение под биноклем дренированных порошков минералов показало, что в исходном состоянии прозрачные зерна после дренажа покрываются налетом, становятся полупрозрачными или непрозрачными, а первоначально гладкая поверхность спайных или раковистых сколов становится шероховатой. В неровностях рельефа зерен (ступеньки, бороздки) скапливается тонкодисперсный материал. Помутневшие зерна нефелина в поляризованном свете изотропны, а показатель преломления этих зерен повышается на 0,03–0,04 единицы по сравнению с исходным анизотропным нефелином, варьируя от 1,535 до 1,548.

Т а б л и ц а 2. Изменение гранулометрического состава порошков минералов в результате дренажа в экстракторах Соколета, %

Фракция, мкм	Анортит			Лабрадор		
	Исходный	После дренажа	Прирост	Исходный	После дренажа	Прирост
> 250	4,0	3,5	-0,5	0,1	0,1	0
250 - 100	62,0	47,7	-14,3	35,2	14,9	-20,3
< 100	34,0	48,8	+14,8	64,7	85,0	+20,3

Фракция, мкм	Альбит			Микроклин		
	Исходный	После дренажа	Прирост	Исходный	После дренажа	Прирост
> 250	0,1	0,1	0	52,4	36,7	-15,7
250 - 100	55,8	53,1	-2,7	40,4	51,0	+10,6
< 100	44,0	46,7	+2,7	7,2	12,3	+5,1

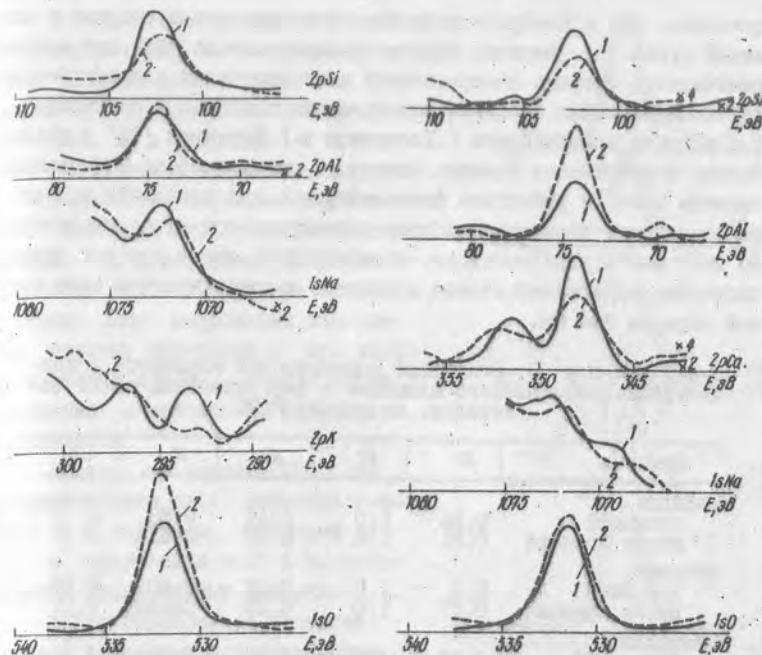


Рис. 27. Спектры РФЭС поверхности зерен нефелина: 1 — исходный образец; 2 — образец после дренажной обработки. Знаком "x2" показано увеличение масштаба записи пика

Рис. 28. Спектры РФЭС поверхности зерен анортита: 1 — исходный образец; 2 — образец после дренажной обработки. Знаками "x2", "x4" показано увеличение масштаба записи пика

При исследовании зерен ортоклаза, микроклина, альбита и нефелина методом рентгеновского микроанализа отмечена общая тенденция к изменению в составе поверхностного слоя. Так, для ортоклаза отношения интенсивностей рентгеновского излучения алюминия к таковым кремния составляют для исходного образца — 0,149, после дренажа это отношение возрастает до 0,198; для альбита эти отношения составляли 0,165 и 0,174; для микроклина — 0,344 и 0,361; для нефелина — 0,893 и 0,915 соответственно.

Только методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) зерен нефелина, анортита и микроклина удалось однозначно



доказать, что в поверхностном слое образцов концентрируется алюминий (табл. 3). Высокая информативность метода РФЭС при изучении химического состава поверхностной зоны минералов в экспериментальных исследованиях процесса выветривания показана Р.Петровичем [51] и с успехом использована Г.Холдреном и Р.Бернером [52] в исследованиях выветривания полевых шпатов. В основе метода РФЭС лежит явление эмиссии веществом фотоэлектронов при попадании на него рентгеновских квантов; прибором регистрируется их распределение по энергиям в виде спектров, интенсивность линий которых пропорциональна содержанию атомов элементов в поверхностном слое толщиной порядка 3-4 нм.

Т а б л и ц а 3. Отношения концентрации элементов к концентрации неподвижного алюминия в поверхностных слоях минералов, по данным РФЭС

Минерал	Si	Al	Na	K	Ca
Нефелин					
исходный	0,95	1,0	2,49	0,83	-
после дренажа	0,31	1,0	0,87	Следы	-
Анортит					
исходный	2,0	1,0	3,21	0,60	0,86
после дренажа	0,17	1,0	0,24	Следы	0,07
Микроклин					
исходный	2,33	1,0	1,61	0,61	-
после дренажа	1,71	1,0	1,44	0,52	-

Наши исследования проведены на приборе IEE-15 фирмы "Varian" в Институте металлофизики АН УССР. В качестве источника фотонов в спектрометре использовалось  $AZK_{\alpha, \beta}$  излучение. Ошибка метода составляет 10-15 %.

На рис. 27-29 представлены спектры для исходных и дренированных минералов, по которым определены соотношения концентраций натрия, калия, кальция, кремния, алюминия, представленные в табл. 3.

В отличие от объемного состава исходных образцов поверхность зерен нефелина и анортита, судя по соотношениям с кремнеземом, обогащена калием, натрием и кальцием; на поверхности микроклина данные соотношения близки к единице. Это свидетельствует о преимущественном сколе зерен по плоскостям спайности, которые в полевых шпатах заселены крупными структурообразующими катионами.

В результате дренажной обработки поверхностные слои нефелина, анортита и микроклина обогащаются алюминием при практически полном выходе калия, а в анортите - и кальция. Содержание кремния и натрия на поверхности нефелина уменьшается в три раза по сравнению с исходным, на поверхности анортита - в десять раз. Разрушение поверхностного слоя микроклина замедлено, поэтому изменения в его составе выражены слабее, однако общая тенденция к накоплению алюминия сохраняется.

Всего, по данным РФЭС, из поверхностного слоя нефелина удалено 72 % катионов, анортита - 93, а микроклина - 20 % по отношению к неподвижному алюминию.

Таким образом, в процессе дренажа каркасных алмосиликатов водой отчетливо проявляется механическая работа деформации с диспергацией минерального порошка в результате расклинивающего действия молекул воды преимущественно по плоскостям спайности, заселенным катионами калия, натрия и кальция. Их уход в раствор определяет инконгруэнтность растворения поверхностного слоя и накопление в нем алюминия.

#### Экспериментальная модель докембрийского выветривания

Модель реализована в специально разработанном автоклаве с приспособлением, которое позволило комбинировать условия закрытой и открытой систем. Это приспособление дает возможность проводить эксперименты по экстракции минералов при температурах до критической температуры воды (374,2 °C) и давления, соответствующем сумме избыточного давления паров воды при данной степени заполнения автоклава и давления газа, нагнетаемого в автоклав.

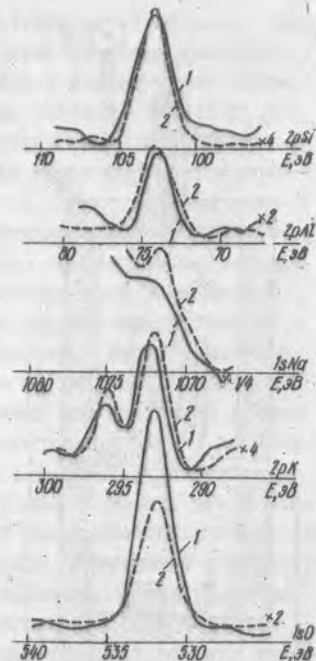


Рис. 29. Спектры РФЭС поверхности зерен микроклина: 1 - исходный образец; 2 - образец после дренажной обработки. Знаками "x1/4", "x2", "x4" показано увеличение масштаба записи пика

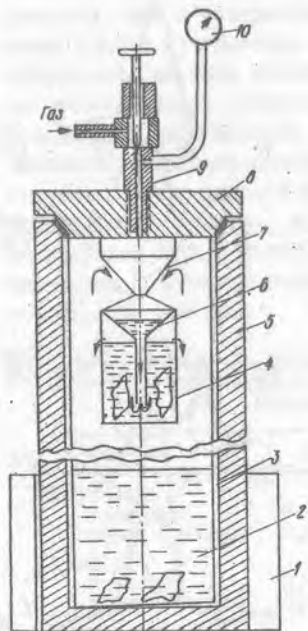
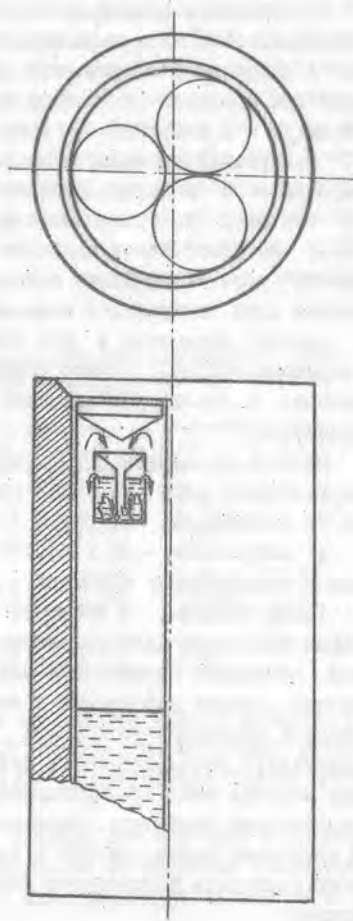


Рис. 30. Схема устройства для моделирования докембрийского выветривания

Рис. 31. Схема трехвкладышного приспособления для моделирования выветривания при повышенных температуре и давлении



Приспособление (рис. 30) состоит из вкладыша (3), который вставляется в автоклав (5) и изолирует его стенки от реакционного объема. Вкладыш изготовлен из химически инертного материала, в наших экспериментах из фторпласта-4, и предохраняет от загрязнения посторонними примесями исследуемый образец. К крышке автоклава (8) прикреплен конус-холодильник (7), на котором конденсируются пары воды. Стекая по поверхности конуса, капли попадают в воронку (6),

а затем в сосуд-экстрактор (4), в котором находится образец, подвергающийся экстракции. Температура и соответствующее давление создаются кольцевой печью (1), находящейся в нижней части автоклава. Для создания соответствующей среды (кислой, щелочной) в автоклав нагнетается под давлением соответствующий газ через игольчатый кран (9). Давление в автоклаве контролируется с помощью манометра (10).

В качестве дренирующей жидкости использовалась дистиллированная вода, которая наливалась в автоклав до степени наполнения 0,55. В этом случае при докритических температурах вода внутри автоклава находится в виде жидкости. При нагреве нижней части аппарата в нем создается градиент температур. Вода, испаряясь в нижней части автоклава, конденсируется на конусе-холодильнике и стекает в воронку экстрактора. Из воронки она поступает в нижнюю часть экстрактора и, пройдя слой образца, выливается во вкладыш автоклава. Таким образом создается гидрологический цикл, подобный циклу воды при выпадении дождевых вод. В результате в стакане экстрактора образец в течение всего эксперимента подвергается воздействию потока дистиллированной воды, насыщенное соответствующим газом ( $\text{CO}_2$  или  $\text{NH}_3$ ). Выносимые элементы концентрируются в жидкости, находящейся в нижней части автоклава. Для изучения процесса образования минералов в описанных условиях образцы помещались как в верхний стакан-экстрактор, так и в нижнюю часть вкладыша автоклава, где они подвергались воздействию воды, минерализованной выносимыми из образца элементами.

Для получения сопоставимых по условиям проведения эксперимента результатов нами в корпус автоклава помещались одновременно три вкладыша со своими конусами-холодильниками и стаканами-экстракторами (рис. 31). Эффект работы деформации регистрировался по изменению поверхности после длительного дренажа методом низкотемпературной десорбции аргона на газовом хроматографе.

Несмотря на дискуссионность проблемы состава и состояния атмосферы в докембрии, существует общее мнение о повышенном атмосферном давлении в данный период развития Земли и более высокой концентрации углекислого газа. Исходя из этих предположений экспериментальный режим в автоклавном устройстве для модели докембрийского выветривания был установлен в пределах температур 170–200 °С, давления 2,5–3,5 МПа, парциального давления  $\text{CO}_2$  –  $5,9 \cdot 10^5$  Па. Высокий градиент концентраций структурообразующих катионов на гра-

нище раздела минерал — вода поддерживался, как видно, "дождем" конденсированных в верхней части автоклава паров воды, насыщен- ных углекислотой, а продукты инконгруэнтного растворения удаля- лись из открытого резервуара потоком бывшей в контакте с минера- лом воды.

Выветривание полевых шпатов. Для изучения изменения поверх- ности олигоклаза и микролина и эволюции формирования новых фаз использовались электронная микроскопия с микродифракцией и рент- геноспектральный анализ с получением изображения при высоком раз- решении во вторичных электронах (электронно-зондовый микроскоп- анализатор "Superprobe - 733"). Новообразованные фазы диагности- ровались рентгеновским дифракционным и электронно-микроскопиче- ским микродифракционным методами. Уже через 3-4 ч после начала эксперимента изменяется характер поверхности полевого шпата: она становится более шероховатой, разбивается трещинами. При этом не наблюдается послойного растворения, поверхность приобретает яче- истый характер, что указывает на избирательное растворение в точ- ках с избыточной энергией таких, как линейные дефекты. При уве- личении времени эксперимента на поверхности образуются ямки трав- ления удлиненной ромбовидной формы (фото II), обычно вытянутые па- раллельно оси "c". В последующем число ямок увеличивается, поверх- ность становится угловатой и пористой, хрупкий поверхностный слой легко откалывается от исходного кристалла.

С первых часов эксперимента начинается кристаллизация на его поверхности новой фазы. Хорошее соответствие между изображениями поверхности образца в обратнорассеянных электронах и рентгенов- ских лучах (фото I2-I4) позволяет строго разделить зоны раство- рения и новообразования. На сканограмме, полученной в характе- ристических лучах кремния, видны четкие останцы растворенного олигоклаза, относительное содержание кремния в которых выше, чем в исходном минерале, что объясняется выходом крупных катионов. Сканограмма, полученная в характеристических лучах алюминия, под- тверждает фазовую неоднородность образца и выделяет зону повышен- ного содержания этого элемента. Рассчитанная по интенсивности  $A_{Al}$  концентрация алюминия в зоне новообразования составляет 43-45 %, что соответствует его содержанию в бемите. Для зоны новообразова- ния характерно отсутствие промежуточного слоя.

Рентгенографическое изучение поверхности скола автоклавиро- ванных полевых шпатов и микродифракция подтверждают бемитовую

структуру новообразованной фазы. На дифрактограммах регистриру- ются отражения с  $d$ , равным 0,614; 0,316; 0,234; 0,183 нм. характер- ные для бемита. Параметры ячейки бемита, рассчитанные по микродиф- фракционным картинам, следующие:  $a = 0,370$  нм;  $b = 1,228$  нм и  $c = 0,287$  нм.

На электронно-микроскопическом снимке реплики с извлечением с поверхности выветрелых полевых шпатов видны вытянутые кристал- лы новообразованного бемита (см. фото II). Исследование морфоло- гии этих кристаллов при больших увеличениях показало, что они состоят из сцепленных друг с другом волокон шириной 3 - 5 и длиной 10 - 30 нм. Они нарастают на плоскость скола (001) полевых шпатов, ориентируясь ось "c" параллельно этой плоскости. Изобра- жение кристаллов бемита в темном поле, полученное в рефлексе 002, воспроизводит картину каждого волокна, наблюдаемого в светлом по- ле, в то время как изображение, полученное в рефлексе 200, указыв- ает на наличие разнородных волокон в одном кристалле (фото I5). Такие дефектные участки отдельных волокон вызваны, очевидно, быст- рым ростом бемитовых кристаллов.

На снимках в темном поле видно, что в зарождающихся бемито- вых кристаллах есть области, состоящие из волокон с отклонениями в ориентации вследствие вращения их вокруг оси "c". По мере уве- личения времени эксперимента первичные кристаллы объединяются в агрегаты. В процессе роста они приобретают более совершенные формы, дающие четкую бемитовую картину на дифрактограммах.

Сравнение характера экспериментального выветривания олигокла- за и микролина в идентичных условиях показывает различную интен- сивность процесса в зависимости от характера структурообразующе- го катиона. Так, натрий и кальций выносятся интенсивнее, чем ка- лий, что отражается на характере сканограммы. В образце олигокла- за наблюдается относительное увеличение содержания кремнезема за счет выхода крупных катионов. Граница перехода полевой шпат - но- вая фаза в олигоклазе очень четкая, в то время как на микролине переходная зона размыта и относительного накопления кремнезема в ней не происходит.

Выветривание слюд. Тонкие пластинки мусковита, флогопита и биотита помещались в сосуд-экстрактор и нижнюю часть вкладыша.

Во всех экспериментах наблюдается повышенная миграционная способность кремнезема (80-150 мг/л), калия (8-12 мг/л) и маг- ния (6-10 мг/л). В растворах, где накапливаются продукты разру-



шения слюды, количества алюминия незначительны и не выходят за пределы следов.

На плоскости скола (001) мусковита из сосуда-экстрактора в электронном микроскопе (фото 16, 17) видны две картины растворения. На первой (фото 16) видны ямки растворения гексагональной формы, имеющие одинаковую кристаллографическую ориентировку, на второй (фото 17) — растворение, приуроченное к выходам дислокации, как пример послойного растворения. Был проведен энергодисперсионный анализ поверхностей исходного и обработанного мусковитов, на сканограммах видно перераспределение характеристических интенсивностей кремния и алюминия с увеличением количества последнего на поверхности мусковита в процессе выветривания (рис.32,33).

На поверхности слюдяных пластинок, особенно у краев, отмечаются зарождения многочисленных нитевидных кристаллов бемита, по облику и строению подобных бемиту, образуемому на поверхности полевых шпатов (фото 18).

Такая приуроченность новообразованного бемита обусловлена наличием многочисленных дефектов, возникающих у края пластинки слюды при нарезках. Аналогичная приуроченность наблюдается и в случае новообразованного слоистого минерала с каолинитоподобной структурой, кристаллизующегося на пластинках слюды, помещенной в нижней части вкладыша автоклава.

При увеличении времени эксперимента нитевидные кристаллы бемита превращаются вначале в дисковидные, а затем в планковидные кристаллы. В отличие от преобразования минералов в верхнем сосуде-экстракторе, где образец слюды разрушается под воздействием слабокисломинерализованной воды, на дне вкладыша наблюдается образование каолинитоподобного минерала (фото 19). На дифрактограммах этих пластинок видны лишь базальные отражения ближних порядков с межплоскостными расстояниями 0,708 и 0,354 нм. Рефлексы характеризуются малым уширением, что объясняется эпитаксиальным ростом новообразованных фаз на поверхности монокристалла слюды. В результате, несмотря на то что поверхность слюды покрыта отдельными кристаллами новообразованного минерала, при формировании дифракционной картины он является псевдомонокристаллом, по размерам соизмеримым с подложкой. Такая точка зрения подтверждается данными электронографии. С этой целью была разработана специальная методика приготовления образца. С пластинки слюды с новообразованным минералом напылением угольной пленки в вакуу-

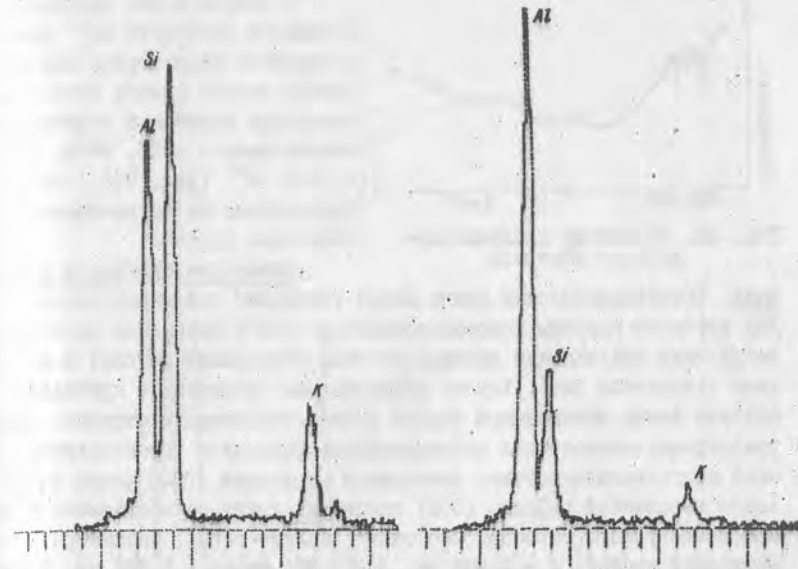


Рис. 32. Сканограмма энергодисперсионного анализа исходного мусковита

Рис. 33. Сканограмма энергодисперсионного анализа обработанного мусковита

ме снималась реплика переноса, затем эта угольная пленка вылавливалась на держатель электронографа. Предварительно, чтобы исключить разрушение тонкой угольной реплики, на держатель наносилась тонкая коллоидная пленка. После этого препараты исследовались на просвет методом как прямой, так и косой текстур. Образцы в этом случае давали монокристалльную дифракционную картину (фото 20), рассчитанные параметры составили:  $a = 0,518$  нм,  $b = 0,89$  нм.

На одном из образцов мусковита со дна вкладыша в электронном микроскопе удалось наблюдать картину роста кристаллов новообразования по механизму коалесценции фрагментов кристалла, имеющих форму изометрических частиц. Частицы группировались в цепочки вдоль дислокационных линий поверхности мусковита (фото 21), которые затем коалесцировали вначале в скопления, а затем в прямоугольные микрокристаллы, явно растущие снизу, с поверхности мусковита (фото 22).

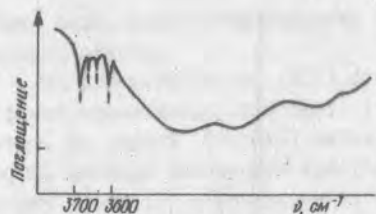


Рис. 34. ИК-спектр каолинитоподобного минерала

В инфракрасных спектрах в области  $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$  регистрируются характерные для каолинита четыре полосы поглощения валентных колебаний структурных гидроксидов —  $3625$ ,  $3655$ ,  $3676$  и  $3700\text{ см}^{-1}$  (рис. 34), однако соотношение их интенсивностей несколько отлично.

Изменение биотита и флогопита.

Триоктаэдрические слюды менее устойчивы при выветривании. Для изучения природы новообразований по ним и механизма преобразований были исследованы образцы биотита (Раховский массив) и флогопита (Алданский щит). Хорошо образованные таблитчатые кристаллы биотита имеют интенсивную черную и темно-коричневую окраску. Дифрактограммы подтвердили принадлежность образца к триоктаэдрической слюде; межплоскостное расстояние отражения (060) равно  $0,156\text{ нм}$ , слабо выраженный рефлекс (002) свидетельствует об обогащении железом исследуемого образца. Флогопит зелено-серый, параметры элементарной ячейки:  $a = 0,532\text{ нм}$ ,  $b = 0,921\text{ нм}$ ,  $c = 1,006\text{ нм}$ . Тонкие пластинки биотита и флогопита помещались в сосуд-экстрактор и в нижнюю часть вкладыша.

На электронно-микроскопических снимках, полученных с поверхности флогопита (фото 23), наблюдаются отличающиеся от мусковитовых фигуры травления. Если на поверхности мусковита образуются ступенчатые террасы с холмами и ямками, то на поверхности флогопита — ямки округлой формы с рваными краями, кристаллографическая направленность которых четко не выражена. Это свидетельствует о более интенсивном процессе разрушения, чем в случае мусковита. Новообразованная фаза на поверхности флогопита, по данным дифрактометрии, соответствует бемиту. Во вкладыше, где степень минерализованности очень высока, образуется смесь вермикулита с каолинитом.

Пластинки биотита после автоклавирования стали коричнево-желтого цвета с ярко-оранжевыми вкраплениями. Это явление объясняется окислением структурного железа при разрушении биотита. Кристаллы биотита разрушались на тонкие фрагменты, поверхность которых обогащалась алюминием. Энергодисперсионный анализ показал (рис. 35, 36), что относительное содержание кремния, калия и магния на поверхности обработанного биотита значительно ниже, чем в исходном

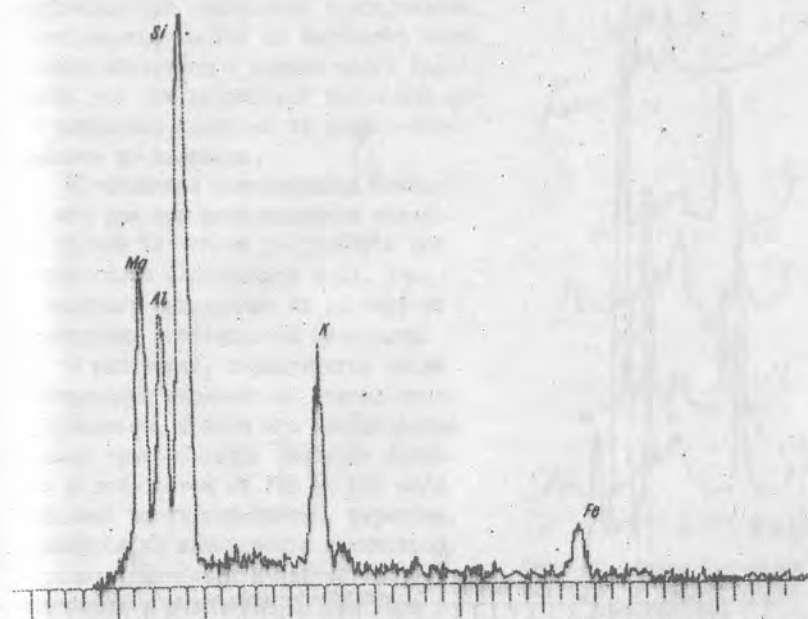


Рис. 35. Сканограмма энергодисперсионного анализа исходного биотита

Концентрация алюминия значительно увеличивалась, что можно объяснить обогащением поверхности минералами свободного алюминия. На дифрактограммах от этих пластинок видны базальные отражения биотита и отражения с  $d$ , равным  $0,614$  и  $0,816\text{ нм}$ , характерные для бемита.

Превращения минералов группы каолинита. Изучались превращения диккита и двух структурных разновидностей каолинита — совершенного и несовершенного.

Диккит, использованный для эксперимента, имеет гидротермальное происхождение, взят из прожилков в кварцевых породах Никитовского месторождения ртути. Представлен кристаллами с правильной гексагональной огранкой и размерами от  $1$  до  $10\text{ мкм}$ . В качестве примеси в неочищенных образцах диккита имеются гидроксиды железа, представленные гетитом.

Для эксперимента отобраны несовершенные каолиниты двух разновидностей — из коры выветривания габбро (обр. 32, скв. 1443, гл.

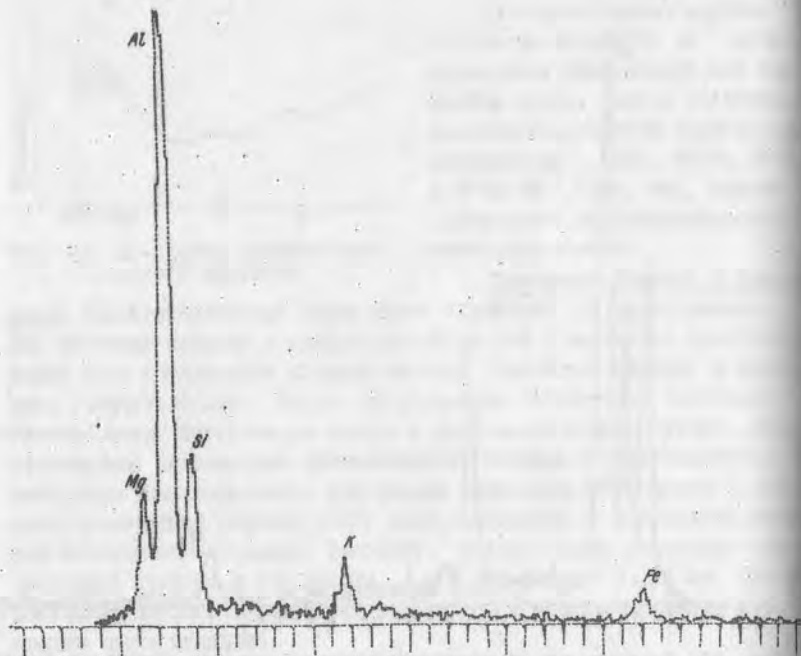


Рис. 36. Сканограма энергодисперсионного анализа обработанного биотита

38 м) и коры выветривания лабрадорита (обр. 106, скв. 2609, гл. 47 м). По рентгеновским данным, индекс кристалличности каолинита, определенный по методике Хинкли, колеблется для обоих образцов от 0,5 до 0,8.

Совершенные каолиниты представлены тремя разновидностями. Каолинит из коры выветривания глуковецких гранитов и гранито-гнейсов представлен кристаллами с весьма упорядоченной структурой (индекс кристалличности 1,35-1,41). У каолинита из коры выветривания просяновского гранита индекс кристалличности 1,25-1,30. Третий образец каолинита взят из коры выветривания гранитов, примыкающих к амфиболитам Высокопольского месторождения бокситов, индекс кристалличности 1,25.

Как упоминалось, в одном автоклаве находились три вкладыша с одинаковой навеской образца и одинаковой степенью их заполнения. Это позволило получить сравнимые данные по превращению всех трех

разновидностей каолинитов одновременно. В этих экспериментах не изучалось образование минералов в нижней части вкладышей, так как наблюдался частичный вынос глинистых частичек из сосуда-экстрактора во вкладыши.

Проведенные эксперименты показали, что все три разновидности минералов группы каолинита разрушаются под воздействием слабокислой воды, однако скорость разрушения их зависит от структурных особенностей минералов.

В растворах, образующихся после дренирования каолинитов, накапливается кремнезем, причем его концентрация во всех трех образцах примерно одинакова и колеблется от 150 до 180 мг/л. Остальная часть кремнезема, вероятно, осаждается на поверхности каолинитов, сосредоточивающихся в нижней части автоклава, и выводится из раствора (фото 24).

В этих условиях наиболее устойчив диккит. Однако и при разрушении диккита за 30 сут эксперимента накапливается заметное количество бемита. Напомним, что все наши эксперименты проводились в условиях, при которых устойчивой фазой является бемит. Однако при разрушении диккита с примесью гидроксидов железа

в форме гетита и при пониженном дренаже отмечается образование другой структурной разновидности моногидрата алюминия —  $\alpha$ - $AlO(OH)$ , диаспора. Образование диаспора в этих условиях мы связываем с наличием на поверхности диккита кристаллов гетита, которые изоструктурны с диаспором и служат, вероятно, зародышами при его кристаллизации. Наличие диаспора подтверждено данными рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии (фото 25).

При разрушении совершенных и несовершенных каолинитов обра-

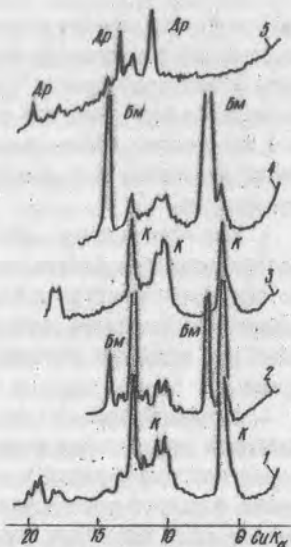


Рис. 37. Дифрактограммы исходных и обработанных каолинитов:  
1 — исходного, совершенного; 2 — совершенного, обработанного в автоклаве при  $t = 200^\circ C$  и  $p = 3,5$  МПа; 3 — исходного, несовершенного; 4 — несовершенного, обработанного в автоклаве при  $t = 200^\circ C$  и  $p = 3,5$  МПа; 5 — диаспор, образовавшийся по диккиту; К — каолинит; Бм — бемит; Др — диаспор



зуется бемит, причем новообразованные кристаллы, как правило, находятся на поверхности каолинита, часто повторяя его контуры. Однако количество бемита при разрушении несовершенного каолинита гораздо больше, чем при разрушении совершенного каолинита (рис. 37). Это достоверно подтверждает нашу точку зрения о зависимости поведения каолинита в условиях выветривания от его структурной упорядоченности.

При превращении каолинитов часто наблюдается нарастание новообразованного бемита на поверхность каолинита, причем бемит четко повторяет контуры исходного каолинита (фото 26). Такого рода замещение каолинита минералами свободного глинозема нами установлено при изучении бокситов КМА, Украины (фото 27) и Тиманского кряжа.

Таким образом, при повышенных температурах и давлениях алюминий практически неподвижен, остается на поверхности минералов и кристаллизуется в водный  $\gamma$ -глинозем - бемит. Последний часто образует эпитаксиальные сростки или же непосредственно замещает слои исходного минерала, как это наблюдается при разложении каолинита.

Однако на характер новообразований влияет содержание кремнезема в растворе. При дренаже дистиллированной водой практически все алумосиликаты превращаются в минералы свободного глинозема, свободный кремнезем в растворе способствует образованию каолинитоподобного слоистого силиката алюминия.

#### ИК-спектроскопия конечного продукта выветривания - каолинита

При исследовании превращений минералов важное значение имеет степень структурной упорядоченности исходной и новообразованной фаз. В этом случае каолинит как конечный продукт нормального выветривания и исходный материал в условиях метазенеза играет особую роль. Предыдущие исследования как природных каолинитов с широким диапазоном структурной упорядоченности, так и модифицированных по степени совершенства структуры позволили получить не только информацию об ИК-спектроскопических проявлениях его структурных особенностей, но и установить некоторые корреляции с данными других методов, в том числе и данными расчета параметров субмикроскопической структуры [67-70]. В частности, было показано, что параллельные смещения слоев на  $\pm \lambda b/3$ , приводящие к значительному уменьше-

нию индекса кристалличности  $K$  без увеличения удельной поверхности, не отражаются в ИК-спектре в области от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . При этом не изменяются также кривые ДТА, электронно-микроскопические картины, степень внедрения формамида в каолинит [27]. Неупорядоченность упаковки слоев вдоль нормали к базальным плоскостям приводит к некоторому уширению полос поглощения. Относительная интенсивность  $\text{OH}$ -полос в области валентных колебаний структурных гидроксидов ( $K = \frac{23620}{\nu^{2.885}}$ ) зависит от толщины частиц и, очевидно, от упорядоченности распределения  $Al$ -вакансий. При этом низкие значения  $K$  будут соответствовать высоким значениям индекса кристалличности при достаточно больших размерах ОКР вдоль оси "с" ( $\geq 30$  нм) и малых транзитных дефектах (межслоевых смещениях). Для высокодисперсных образцов с удельной поверхностью  $S > 30 \text{ м}^2/\text{г}$  те же самые значения  $K$  отмечаются у каолинитов, имеющих низкий индекс кристалличности. Для более крупнокристаллических и высокосовершенных каолинитов в общем случае характерны более высокие частоты (за исключением валентных и либрационных колебаний  $\text{OH}$ ) и меньшие значения полуширины полос поглощения (кроме полос  $1030 \text{ см}^{-1}$ ) и наоборот. Однако в некоторых случаях для каолинитов средней и низкой степени совершенства наблюдается отклонение от такой зависимости.

Неупорядоченность структуры образца отражается во всем диапазоне ИК-спектра, однако при исследовании преобразований минералов часто возникает трудности отделения новообразованной фазы от исходной. В тех случаях, когда эту задачу не удается решить полностью, используются только "окна", т.е. области, свободные от полос поглощения исходного минерала.

Так, например, для калиевых полевых шпатов некоторая степень выветрелости регистрируется в ИК-спектрах в первую очередь по появлению полосы поглощения в области  $540 \text{ см}^{-1}$ , а также валентных полос поглощения структурных гидроксидов. На рис. 38 приведены данные для об-

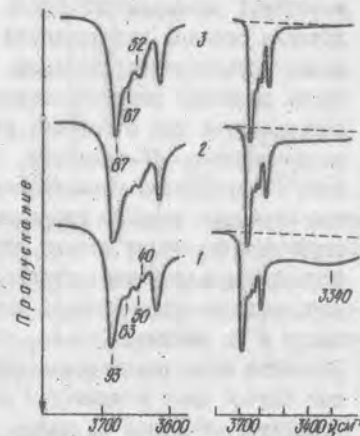


Рис. 38. Область валентных  $\text{OH}$ -колебаний каолинитов, развывающихся по полевым шпатам различной степени выветрелости. Образец: 1 - 347/8; 2 - 303/14; 3 - 303/15

разцов полевых шпатов различной степени выветрелости из Глуховецкого каолинового месторождения. Из спектров видно, что полоса поглощения  $3693 \text{ см}^{-1}$  сдвигается в низкочастотную область; вместо трех полос  $3640$ ,  $3650$  и  $3663 \text{ см}^{-1}$  отчетливыми остаются только две —  $3650$  и  $3667 \text{ см}^{-1}$ , практически полностью исчезает полоса валентных колебаний OH молекул воды с максимумом при  $3400 \text{ см}^{-1}$  вследствие уменьшения удельной поверхности образцов примерно от  $40$  до  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . В соответствии с установленной эмпирически зависимостью частот поглощения в ИК-спектре каолинитов от размеров ОКР вдоль оси "с" [69] наблюдается их сдвиг и для данных образцов по мере возрастания степени выветрелости и уменьшения удельной поверхности:

Образец	347/8	303/14	303/15
$\delta \text{Si-O-Al}^{3+}, \text{ см}^{-1}$	541	543	547
$\gamma\text{-OH}, \text{ см}^{-1}$	690	690-691	686

Полоса в области  $540 \text{ см}^{-1}$ , как было показано ранее, одна из наиболее чувствительных к размерам частиц, и ее регистрация для каолинита, развитого по полевому шпату из наименее выветрелого участка Майдан-Вильского месторождения, при частоте  $537 \text{ см}^{-1}$  соответствует размерам ОКР вдоль оси "с" порядка  $10\text{--}20 \text{ нм}$ . По мере увеличения степени выветрелости микроклина каолинит становился все более крупнокристаллическим. Положение и относительная интенсивность наиболее высокочастотной OH-полосы в обр. 303/15 также свидетельствуют как о больших размерах ОКР, так и об упорядоченности распределения Al-вакансий. При достижении каолинитом более высокого совершенства уменьшается число OH-полос поглощения до четырех, что отражает высокую упорядоченность и более строгую периодичность структуры по всему объему образца. Наличие же дополнительных полос поглощения для менее выветрелых обр. 303/14 и 347/8 указывает на нарушение упорядоченности как в расположении атомных группировок, так и в их взаимодействии, что может быть связано с неодинаковой степенью окристаллизованности всего объема образца, а в предельном случае даже с наличием рентгеноаморфной фазы. Усложненная структура OH-полос на более ранних стадиях выветривания, возможно, свидетельствует и о том, что до создания эквивалентного с кремнеземом соотношения алюминий находится в более высоком координационном окружении OH-группами, чем на завершающей стадии образования "каолинового ядра". Все же следует отметить, что в приведенных

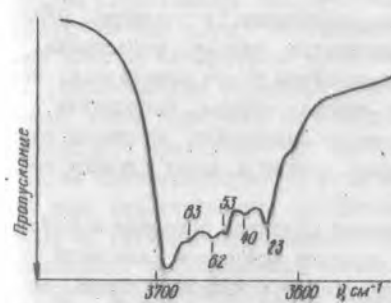


Рис. 39. ИК-спектр каолинита, образованного в гидротермальных условиях по метакаолиниту

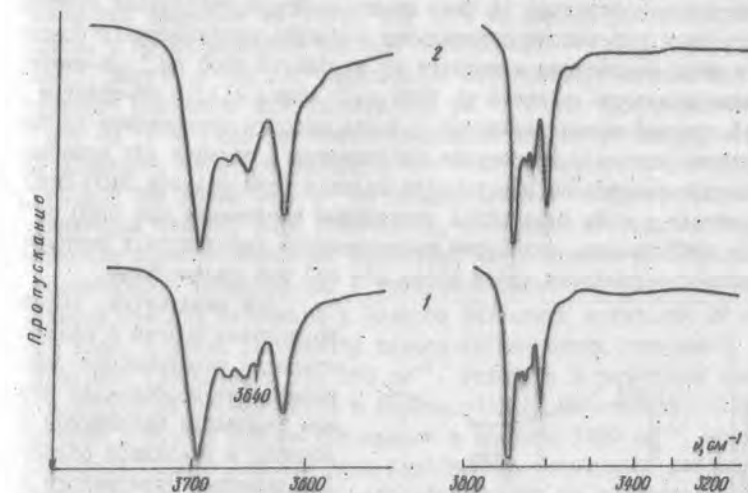


Рис. 40. Область валентных OH-колебаний каолинитов, развивавшихся по слюдам: 1 - Майдан-Вильское месторождение; 2 - Радулинский карьер

случаях дополнительные OH-полосы поглощения весьма слабы по интенсивности. Гораздо более интенсивны (хотя и на фоне диффузного, слабо расщепленного на отдельные компоненты общего поглощения) они в несовершенных каолинитах, полученных экспериментально гидротермальным синтезом по метакаолиниту, где полоса  $3640 \text{ см}^{-1}$  сравнима по интенсивности с основными полосами  $3620$  и  $3695 \text{ см}^{-1}$  (рис. 39).

Исследование каолинитов, образовавшихся по слюдам Майдан-Вильского и Радулинского месторождений показывает также, что в начале процесса каолиниты представляют собой частицы с малыми размерами ОКР. В ИК-спектре каолинитов, развивавшихся по слюдам, так же как и по полевым шпатам, на начальной стадии выветривания имеет-

ся обогащенная структура OH-полос поглощения гидроксидов. Однако если в случае майдан-вильского каолинита полоса поглощения  $\sim 3640 \text{ см}^{-1}$  сохраняется и при дальнейшем росте кристаллов, то в радудинском каолините остаются четыре полосы поглощения 3620,  $\sim 3650$ , 3670 и 3690  $\text{см}^{-1}$  еще до завершения процесса выветривания (рис. 40). При этом толщина частиц в обоих случаях небольшая — порядка 30 нм.

Уменьшение степени дисперсности образцов с ростом кристаллов каолинита находит отражение и в области валентных колебаний OH при частотах менее 3600  $\text{см}^{-1}$ . Для наиболее тонкой фракции, которую удалось выделить (и она, по-видимому, в наибольшей степени сохраняет информацию о начальных условиях образования), основной максимум поглощения находится не в области 3400  $\text{см}^{-1}$ , а смещен в длинноволновую область до 3300  $\text{см}^{-1}$  (рис. 41). В ИК-спектре общей средней массы каолинита с более высоким содержанием крупной фракции максимум поглощения наблюдается в обычной для колебаний адсорбированных на поверхности молекул воды области 3400–3450  $\text{см}^{-1}$  и наряду с этим становится отчетливым поглощение при 3550  $\text{см}^{-1}$ , что свойственно некоторым несовершенным каолинитам с неупорядоченностью упаковки слоев вдоль оси "с" или галлуазитам.

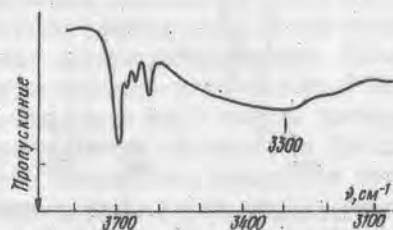


Рис. 41. ИК-спектр тонкой фракции каолинита, развитого по слюде (Радудинский карьер)

и, наконец, для почти полностью выветрелого обр. 303/15, как отмечалось, поглощение по всей области 3000–3600  $\text{см}^{-1}$  практически отсутствует.

Чтобы судить о природе поглощения при 3300  $\text{см}^{-1}$ , данных еще недостаточно. Возможно, оно представляет собой поглощение молекул воды, адсорбированных на поверхности и связанных по какой-либо причине более прочными водородными связями или относится к OH-

группам гидроксидов, которые могут сопровождать образование каолинита. Ни для одного из природных высокодисперсных каолинитов нами пока не наблюдалось поглощение в области  $\sim 3300 \text{ см}^{-1}$ .

Исследование характера поглощения каолинитов в области различных типов колебаний OH как молекул воды, так и структурных гидроксидов представляется весьма информативным для познания природы их несовершенства. В этом отношении показательно рассмотрение двух несовершенных, по рентгеновским данным, природных каолинитов из глуховского каолина и из коры выветривания анортозитов Смелянского месторождения боксита. Как уже отмечалось, полоса 690  $\text{см}^{-1}$  имеет тенденцию сдвигаться в высокочастотную область с уменьшением размеров ОКР вдоль оси "с". По данным рентгеновского анализа, у обоих образцов близкие размеры ОКР — 8 и 12 нм соответственно. Вместе с тем для глуховского каолинита указанная полоса поглощения находится при частоте 694  $\text{см}^{-1}$ , а для смелянского — при 687  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует значениям удельной поверхности этих образцов. Из этого следует, что в случае смелянского образца размеры ОКР вдоль оси "с" не отождествимы с толщиной самих каолинитовых частиц. Выше отмечалось, насколько в таких случаях изменяется форма термических эффектов. Что касается ИК-спектров, то несоответствие размеров ОКР с требуемым значением удельной поверхности находит отражение в области валентных колебаний OH молекул воды, а также упомянутой полосы либрационных колебаний структурных гидроксидов при 690  $\text{см}^{-1}$ . Различие в значениях удельной поверхности определяется в первую очередь положением, интенсивностью и формой полосы поглощения в области 3400  $\text{см}^{-1}$ , когда высокодисперсные каолиниты типа глуховского показывают поглощение, характерное для молекул воды, адсорбированных на поверхности, а для образца с малой удельной поверхностью, не соответствующей таким же, как в первом случае, малым размерам ОКР, максимум поглощения сдвинут в сторону высоких частот — 3500  $\text{см}^{-1}$  (рис. 42). Можно отметить, что аналогичный случай наблюдался в модифицированных путем внедрения и удаления формамида каолинитах, когда оставшиеся между слоями молекулы примеси формамида уменьшают размеры ОКР без соответствующего увеличения удельной поверхности кристаллов [70].

Помимо либрационных (полоса 690  $\text{см}^{-1}$ ), валентные колебания OH структурных гидроксидов также проявляют резкое различие. Самая высокочастотная OH-полоса для глуховского каолинита представ-



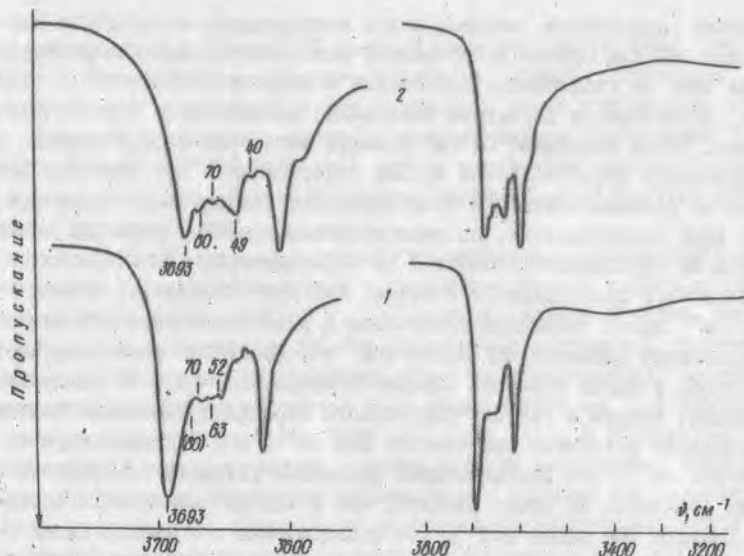


Рис. 42. ИК-спектр каолинитов с близкими размерами ОКР вдоль "с" и различными удельными поверхностями:  
1 - ОКР 8 нм,  $s \approx 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2 - ОКР 12 нм,  $s = 13 \text{ м}^2/\text{г}$

ляет собой практически одиночную полосу с максимумом при  $3695 \text{ см}^{-1}$ . Для смелянского образца полоса отчетливо показывает дублетную структуру  $3680\text{--}3693 \text{ см}^{-1}$ , т.е. наблюдается то же, что и при крупнокристаллических частицах, для которых возрастание интенсивности низкочастотной компоненты может привести к общему длинноволновому сдвигу максимума всей полосы до  $3685\text{--}3687 \text{ см}^{-1}$ .

Все приведенные результаты показывают, что несоответствие размеров ОКР и значений удельной поверхности обусловлено в данном случае не механической агрегацией независимых частиц, а нарушением упорядоченности упаковки слоев вдоль оси "с", что и отражается на энергетическом взаимодействии слоев и вычисленных размерах ОКР. В определенной степени такая ситуация свойственна и каолинитам, развивающимся по слдцам.

Полученные данные об эволюции поглощения в области  $3600\text{--}3700 \text{ см}^{-1}$  позволяют сделать вывод, что за период от зарождения до образования крупных кристаллов каолинита атомы алюминия претерпевают изменения в координационном окружении ОН-группами.

### Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические характеристики минералов

Для понимания механизма структурных преобразований минералов исключительно важен энергетический фактор структурного состояния фаз, начальных в геологическом процессе или завершающих его. Один из параметров данного фактора - теплоемкость - весьма чувствителен к структурным преобразованиям минералов и играет значительную роль в физической сущности их механизма. Особый интерес представляет температурная зависимость теплоемкости для предельно изохимических, но различающихся степенью структурной упорядоченности каолинитов как конечных продуктов нормального выветривания и исходных для многих метаморфогенных минералов. Сведения о такого рода исследованиях отрывочны, крайне немногочисленны, хотя важность их трудно переоценить.

Для исследования температурной зависимости теплоемкости минералов нами был разработан, изготовлен и отградуирован низкотемпературный вакуумный адиабатический калориметр, работающий в интервале  $2\text{--}320 \text{ К}$ .

Низкотемпературный вакуумный адиабатический калориметр (НВАК) состоит из криостата, работающего с двумя криогенными жидкостями (азот и гелий); собственно вакуумного адиабатического калориметра и электрической измерительной схемы.

Конструкция основной части криостата и вакуумного адиабатического калориметра показана на рис. 43. Ампула (1) с исследуемым порошкообразным образцом подвешивается на тонких капроновых нитях внутри системы из следящего (2) и термостатирующего (3) экранов, которые, в свою очередь, помещены в вакуумный стакан (4) адиабатического калориметра.

Вакуумная система НВАК состоит из форвакуумного РВН-20 насоса, диффузионного паромасляного насоса НС-0-1 и позволяет поддерживать в стакане с ампулой надежный рабочий вакуум  $6 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$  в течение всего эксперимента.

Для уменьшения теплообмена между ампулой с исследуемым образцом и следящим экраном, что является основным источником погрешности измерений в области  $2\text{--}6 \text{ К}$ , использованы тонкие манганиновые и хромелевые  $0,05$ , медные  $0,03$  и золотые  $0,04$  проводники. Все подводящие провода уложены в виде косы длиной около  $22 \text{ м}$  внутри подводящей вакуумной трубки (5) и находятся в хорошем тепловом контакте с фланцем вакуумного стакана (4), чтобы избежать теплоподвода

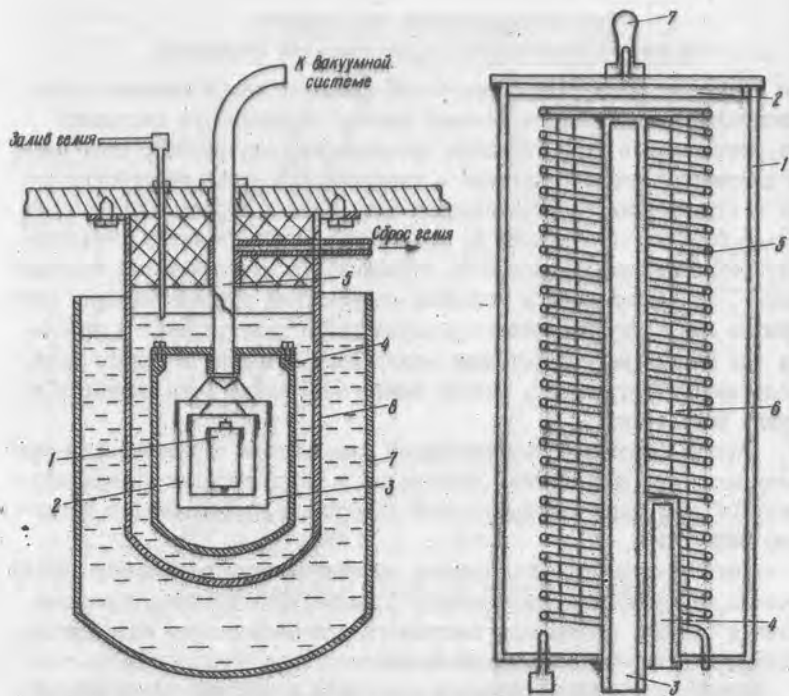


Рис. 43. Низкотемпературный вакуумный адиабатический калориметр: 1 - ампула; 2 - следящий экран; 3 - термостатирующий экран; 4 - вакуумный стакан; 5 - вакуумная трубка; 6 - гелиевый дыр; 7 - азотный дыр

Рис. 44. Калориметрическая ампула: 1 - корпус; 2 - крышка; 3 - платиновый термометр; 4 - германиевый термометр; 5 - нагреватель; 6 - радиатор; 7 - капилляр

по подводимым проводам, а также уменьшить расход дорогостоящего жидкого гелия.

Конструкция калориметрической ампулы ( $V = 10 \text{ см}^3$ ) показана на рис. 44. Ампула представляет собой тонкостенный медный корпус (1) с крышкой (2) и карманами для платинового (3) и германиевого (4) термометров сопротивления. Нагреватель (5) ампулы ( $R = 1000 \text{ Ом}$ ) помещен внутри тонкостенного медного капилляра, к которому подпан теплообменный медный радиатор (6). Ампула покрыта слоем золота толщиной 20 мкм для исключения взаимодействия исследуемого веществ-

ва с материалом ампулы, а также для уменьшения радиационных потерь вследствие лучистого теплообмена.

Заполненная исследуемым образцом и запаянная легкоплавким индиевым припоем ( $t_{\text{пл}} = 118 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ампула откачивается на специальном стенде через медный капилляр (7) и заполняется гелием до давления  $4 \cdot 10^3 \text{ Па}$  для улучшения теплообмена между исследуемым веществом и элементами конструкции калориметрической ампулы.

Для контроля и поддержания условий калориметрического эксперимента, близких к адиабатическому, была сконструирована специальная система автоматического регулирования температуры следящего и термостатирующего экранов. В качестве датчика разности температур между калориметрической ампулой и следящим экраном использована батарея из двух спаев: золото-хромелевой термопары. Данная термопара обладает достаточно высоким значением термо-э.д.с. (4 мВ на 1 К) в области наиболее низких температур (2–10 К). Система автоматического регулирования температуры обоих экранов кроме термопар включает в себя преусилители типа Р-325, собственно регуляторы типа НРТ-2 и усилители мощности оригинальной конструкции. Испытания показали, что данная система обеспечивает поддержание равенства температуры между ампулой и соответствующим экраном с точностью не менее 0,001 К и, кроме того, позволяет легко управлять наклоном температурного хода калориметрической ампулы.

Кроме системы автоматических регуляторов в измерительную схему НВАК, показанную на рис. 45, входят схемы измерения температуры ампулы с исследуемым веществом и схема измерения мощности рассеиваемой нагревателем ампулы. Схема включает в себя два термометра сопротивления: платиновый ТСН-8 на область 13–320 К и германиевый ТСТ-1 на область 1,9–30 К, а также источник тока (накальная батарея типа "Девиз"), эталонные катушки сопротивления, миллиамперметры, магазины сопротивления Р-33 и потенциометр Р-363/1.

Схема измерения мощности рассеиваемой нагревателем ампулы состоит из цифровоуказывающего вольтамперметра Р-386, частотомер-хронметра Ф-5080, источника стабилизированного питания У-1136, эталонных катушек и магазинов сопротивления типа Р-33.

Использование высокостабильных источников питания, прецизионных измерительных приборов и высокочувствительной системы автоматических регуляторов температуры позволило существенно повысить надежность, воспроизводимость и точность измерения теплоемкости, а также упростить и облегчить работу оператора.

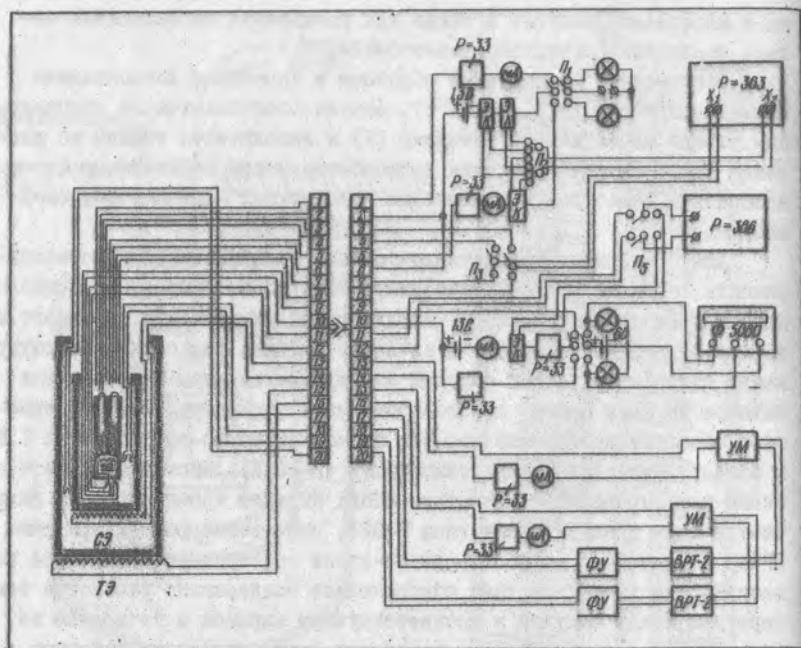


Рис. 45. Измерительная схема низкотемпературного вакуумного адиабатического калориметра

Для проверки точности и надежности работы калориметрической установки была получена температурная зависимость теплоемкости образца бензойной кислоты марки К-1 массой 6,2914 г, которая в соответствии с решением Низкотемпературной калориметрической конференции от 21.04.48 г. рекомендована в качестве эталона для низкотемпературной калориметрии в интервале 10 - 350 К.

На рис. 46 показаны температурные зависимости отклонения сглаженных значений теплоемкости бензойной кислоты от значений, приведенных в работах [53-55]. Из графика видно, что отклонение наших значений невелико и имеет переменный знак, что свидетельствует об отсутствии систематической ошибки измерения.

Средний разброс значений теплоемкости пустой ампулы от сглаженной кривой составляет:

$\Delta_{\text{ср}}$	(1,9 - 4,2) K	$= \pm 2,06 \%$
$\Delta_{\text{ср}}$	(4,2 - 25) K	$= \pm 0,56 \%$
$\Delta_{\text{ср}}$	(25 - 100) K	$= \pm 0,09 \%$
$\Delta_{\text{ср}}$	(100 - 320) K	$= \pm 0,05 \%$

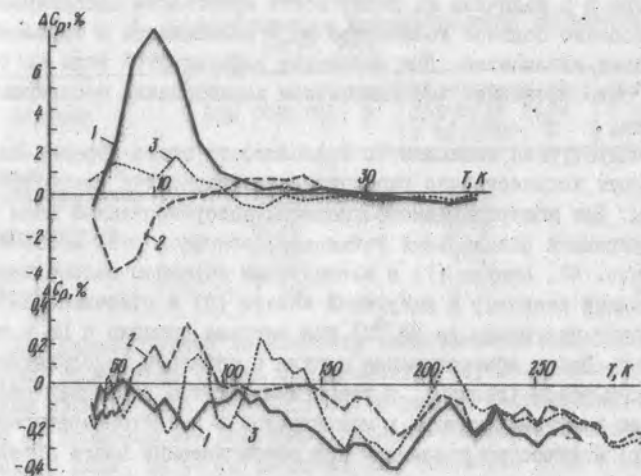


Рис. 46. Кривые отклонения измеренных значений теплоемкости бензойной кислоты от значений, приведенных в работах:  
1 - [53]; 2 - [54]; 3 - [55]

Погрешность измерения теплоемкости на данной установке оценивается следующими значениями:

$\Delta_{\text{ср}}$	(1,9 - 4,2) K	$= \pm 1,50 \%$
$\Delta_{\text{ср}}$	(4,2 - 25) K	$= \pm 0,75 \%$
$\Delta_{\text{ср}}$	(25 - 320) K	$= \pm 0,15 \%$

С целью изучения зависимости термодинамических особенностей природных минералов группы каолинита от их генезиса и степени структурной упорядоченности нами была получена температурная зависимость теплоемкости в интервале 2-300 К и рассчитаны основные термодинамические характеристики дикинта (Никитовское ртутное месторождение, Донбасс); галдуазита из коры выветривания аффузивов (г. Берегово, Закарпатская область); трех образцов каолинита - несовершенного ( $K = 0,5$  отн. ед.) из коры выветривания смелянских лабрадоритов, совершенного ( $K = 1,4$  отн. ед.) из коры выветривания бердичевских гранитов, совершенного ( $K = 1,2$  отн. ед.) из коры выветривания коростенских гранитов.

При исследовании образцов природных минералов группы каолинита возникают определенные трудности, связанные с необходимостью получения достаточно большого (до 10 г) количества мономинерально-



го образца и с наличием на поверхности кристаллов адсорбированной воды. Особенно большое количество воды наблюдается в образцах несовершенных каолинитов. Для выяснения влияния этой воды на теплоемкость было проведено дополнительное исследование несовершенного каолинита.

Температурная зависимость теплоемкости этого образца получена при двух количественно различных разновидностях адсорбированной воды. Для контролируемого удаления адсорбированной воды была сконструирована специальная установка, основной узел которой показан на рис. 47. Ампула (1) с исследуемым образцом подсоединяется через медный капилляр к вакуумной камере (3) и откачивается (с одновременным прогревом до 95 °С) при вакууме порядка 4 Па в течение 3–5 ч. После обезвоживания ампула с образцом заполняется теплообменным газом (гелием), в герметизированном состоянии отсоединяется от вакуумной камеры и монтируется в низкотемпературный калориметр. Количество удаленной при обезвоживании влаги определялось контрольным взвешиванием.

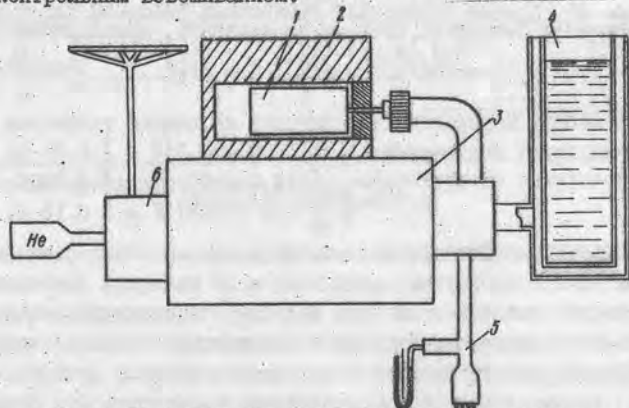


Рис. 47. Установка для обезвоживания образцов:  
1 — ампула с исследуемым образцом; 2 — нагреватель;  
3 — вакуумная камера; 4 — азотная лодушка; 5 — система измерения вакуума; 6 — кран напуска гелия в камеру

Исходное остаточное и удаленное количество адсорбированной воды для каждого образца приводится в табл. 4.

На основании температурной зависимости теплоемкости образца с остаточным содержанием адсорбированной воды 4,8 и 0,77 % была рассчитана теплоемкость связанной воды в каолинитах (рис. 48).

Т а б л и ц а 4. Количественная характеристика связанной в каолинитах воды

Образец	Вода, удаленная при откачке, %	Абсолютное содержание воды в образце, %	Оставшаяся в образце вода, %
Каолинит несовершенный	0,13	4,93	4,80
"                  "	4,16	4,93	0,77
"                  "                  "	0,39	0,93	0,54
"                  "                  "	0,60	0,67	0,07
Диксит	0,21	0,27	0,06
Галлуазит	1,89	2,06	0,17

Для температурной зависимости теплоемкости связанной воды характерны отсутствие скачка теплоемкости, обусловленного фазовым переходом первого рода при 273,15 К, и резкое возрастание, начиная с 110 К, теплоемкости связанной воды по сравнению с теплоемкостью свободной воды. Из этого следует, что связанная вода в каолинитах находится в состоянии сильно переохлажденной жидкости вплоть до температур 100–110 К.

На рис. 49 и в табл. 5 и 6 приведены результаты измерения теплоемкости трех образцов каолинитов, пересчитанные на нулевое содержание адсорбированной воды. Из графика видно, что температурные зависимости теплоемкости для двух совершенных каолинитов сравнительно близки, но существенно отличаются от аналогичной зависимости для несовершенного каолинита. Наиболее характерно это проявляется в интервале температур 2–40 К. Сопоставляя температурные зависимости теплоемкости трех образцов, можно сделать предварительный вывод об определенной связи между степенью упорядоченности структуры и значениями теплоемкости в области низких температур 2–40 К. Отсутствие такой корреляции при более высоких температурах может быть обусловлено особенностями распределения фонового колебательного спектра или интегрирующим влиянием незначительных примесей.

Характер температурной зависимости теплоемкости (рис. 50), начиная с температур 200 К, указывает на определенную взаимосвязь увеличения степени структурного совершенства в ряду галлуазит — каолинит — диксит и на соответствующее уменьшение абсолютного значения  $C_p$ . Рассчитанные значения основных термодинамических характеристик приведены в табл. 7.

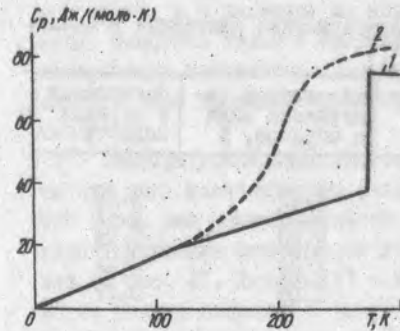


Рис. 48. Температурная зависимость теплоемкости связанной воды в каолинитах: 1 — свободная вода; 2 — связанная вода

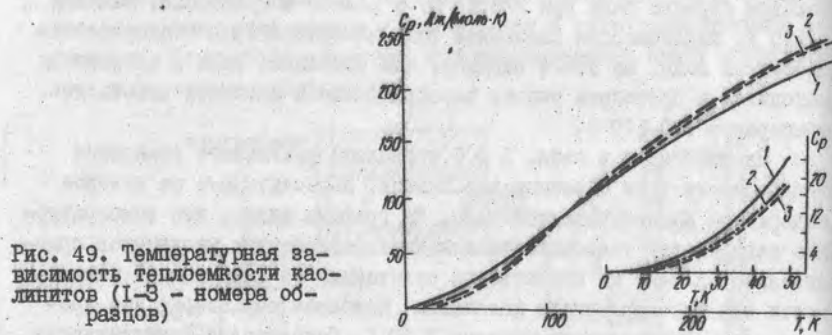


Рис. 49. Температурная зависимость теплоемкости каолинитов (1-3 — номера образцов)

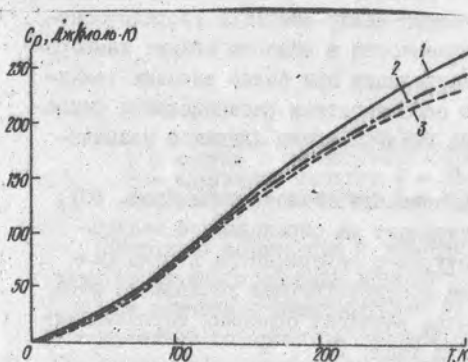


Рис. 50. Температурная зависимость теплоемкости диккита (1); галлузита (2) и каолинита (3)

Таблица 5. Основные термодинамические характеристики минералов группы каолинита

Характеристика	Каолинит			Дик-кит	Галлу-азит
	$K=0,5$	$K=1,4$	$K=1,2$		
Теплоемкость $C_p$ 298,15', Дж/(моль·К)	226,0	245,8	244,5	235,6	264,4
Энтальпия $H_{298,15}'$ , Дж/моль	34086	35722	35523	33920	38251
Энтропия $S_{298,15}'$ , Дж/(моль·К)	199,8	202,3	200,9	198,1	217,6

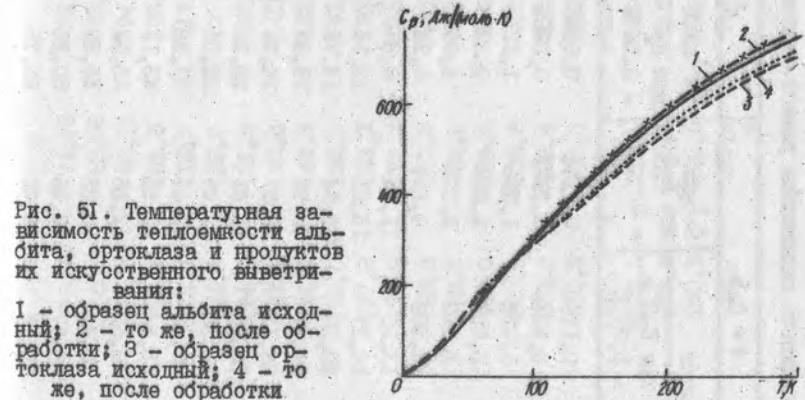


Рис. 51. Температурная зависимость теплоемкости альбита, ортоклаза и продуктов их искусственного выветривания: 1 — образец альбита исходный; 2 — то же, после обработки; 3 — образец ортоклаза исходный; 4 — то же, после обработки

Исследовалась также низкотемпературная теплоемкость альбита из пегматитовых жил Приазовья, ортоклаза из пегматитов Волни и продуктов их превращений в модели выветривания (табл. 8). Отчетливо наблюдается увеличение теплоемкости и, соответственно, энтальпии и энтропии полевых шпатов (рис. 51) после экстракции. Пока не представляется возможным уверенно интерпретировать причины столь резких изменений теплоемкости (табл. 9). Вероятно, это происходит в связи с резким изменением структуры поверхностных слоев минералов в процессе их incongruentного растворения с образованием фаз с меньшей плотностью упаковки (каолинит, гидроксиды железа и алюминия).

Т а б л и ц а 6. Теплоемкость каолинов разной степени совершенства, Дж/(моль·К)

T, K	n = 0,5		n = 1,4		n = 1,2	
	(C <sub>p</sub> ) эксп		(C <sub>p</sub> ) эксп	(C <sub>p</sub> ) ввч	(C <sub>p</sub> ) эксп	(C <sub>p</sub> ) ввч
	при H <sub>2</sub> O = = 4,8 %	при H <sub>2</sub> O = = 0,77 %	при H <sub>2</sub> O = = 0,54 %	при H <sub>2</sub> O = = 0	при H <sub>2</sub> O = = 0,07 %	при H <sub>2</sub> O = = 0
5	0,1397	0,1198	0,08313	0,08057	0,1164	0,1162
10	0,6026	0,4244	0,3005	0,2809	0,3294	0,3268
15	1,902	1,435	1,121	1,051	1,090	1,081
20	4,175	3,057	2,385	2,240	1,993	1,973
25	7,110	5,613	4,061	3,844	3,441	3,413
30	10,59	8,569	6,289	6,002	5,315	5,279
35	14,79	12,31	8,860	8,509	8,194	8,148
40	18,99	16,17	12,15	11,74	11,48	11,42
45	23,42	20,26	15,76	13,75	14,91	14,85
50	28,09	24,67	19,33	19,32	18,71	18,64
55	33,05	29,12	24,06	23,51	22,92	22,84
60	37,87	33,61	28,50	27,90	27,37	27,29
65	42,99	38,36	33,07	32,43	32,14	32,06
70	48,18	43,42	37,98	37,31	37,33	37,25
75	53,54	48,54	43,11	42,42	42,50	42,39
80	58,71	53,62	48,92	48,20	47,87	47,76
85	64,67	59,40	55,33	54,55	54,09	53,98
90	69,94	64,67	60,98	60,18	59,51	59,40
95	75,77	70,14	66,76	65,93	65,45	65,34

100	81,66	75,33	74,13	72,37	71,51	70,97
110	92,48	85,07	83,66	83,83	82,84	82,07
120	102,8	94,75	93,20	94,83	93,77	92,97
130	114,1	105,2	103,5	106,3	105,2	104,2
140	123,7	114,9	113,2	117,1	115,9	114,6
150	134,0	124,8	123,0	127,9	126,7	125,3
160	145,0	134,0	131,9	137,9	136,5	135,1
170	156,6	142,9	140,3	147,8	146,0	145,5
180	168,9	151,6	148,3	158,1	155,8	155,2
190	181,6	160,0	155,9	167,7	164,8	163,7
200	193,7	167,8	162,9	176,4	173,0	172,0
210	205,6	175,9	170,2	185,2	181,3	181,4
220	216,44	183,5	177,3	193,8	189,5	189,5
230	225,9	190,6	183,8	202,2	197,7	197,0
240	234,4	197,0	189,9	210,5	205,6	204,0
250	242,0	203,3	195,9	218,2	213,1	211,7
260	249,0	209,2	202,4	225,7	220,6	219,2
270	255,7	216,3	208,9	232,7	227,5	226,3
273,15	257,8	218,5	211,0	235,1	230,0	228,3
280	262,0	222,6	215,1	239,6	234,5	233,1
290	268,5	228,9	221,4	245,9	240,8	239,7
298,15	273,4	233,5	226,0	251,0	245,8	244,5
300	274,7	234,7	227,1	252,2	246,8	245,8



Т а б л и ц а 7. Теплоемкость дикиита и галлуазита, Дж/(моль·К)

Дикиит				Галлуазит			
T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>	T, K	C <sub>p</sub>
5	0,0413	110	80,59	5	0,154	110	87,83
10	0,1393	120	92,48	10	0,4605	120	99,69
15	0,6965	130	102,9	15	1,308	130	111,5
20	1,986	140	113,6	20	2,766	140	122,5
25	3,514	150	124,6	25	4,868	150	133,5
30	5,770	160	134,3	30	7,067	160	144,7
35	8,125	170	143,2	35	9,936	170	155,9
40	11,66	180	153,5	40	13,45	180	166,5
45	15,41	190	164,0	45	17,20	190	176,3
50	19,29	200	170,1	50	21,15	200	185,1
55	23,54	210	178,2	55	25,76	210	194,6
60	28,13	220	186,0	60	31,19	220	203,9
65	32,76	230	193,5	65	36,81	230	211,0
70	37,88	240	200,3	70	42,52	240	220,6
75	43,18	250	207,1	75	48,54	250	228,6
80	48,71	260	213,6	80	52,40	260	236,6
85	54,19	270	220,0	85	58,36	270	244,3
90	58,51	280	226,0	90	65,80	280	251,3
95	67,07	290	231,5	95	69,71	290	253,2
100	70,33	298,5	235,8	100	75,59	298,5	263,16

Т а б л и ц а 8. Основные термодинамические характеристики полевых шпатов

Образец	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	Энтальпия, Дж/моль	Энтропия, Дж/(моль·К)
Альбит	780,6	126070	780,7
Альбит экстрагированный	784,1	127470	789,7
Ортоклаз	753,0	122800	756,6
Ортоклаз экстрагированный	756,7	125140	782,3

Т а б л и ц а 9. Сглаженные значения теплоемкости полевых шпатов, Дж/(моль·К)

T, K	Альбит	Альбит экстрагированный	Ортоклаз	Ортоклаз экстрагированный
5	0,3186	0,377	0,5830	0,243
10	1,73	1,679	1,539	1,513
15	7,73	18,425	6,851	6,516
20	18,46	18,32	17,36	17,32
25	32,69	32,64	28,32	32,71
30	48,31	49,32	50,12	51,12
35	66,01	67,26	70,36	70,39

Окончание табл. 9

T, K	Альбит	Альбит экстрагированный	Ортоклаз	Ортоклаз экстрагированный
40	85,68	85,67	89,62	90,55
45	104,83	105,2	109,3	110,5
50	124,1	124,4	130,1	130,6
55	144,7	143,8	152,2	150,1
60	162,4	163,0	167,6	169,5
65	180,3	183,6	184,4	187,7
70	193,9	201,5	203,2	206,1
75	217,1	220,7	220,3	224,0
80	233,1	239,2	325,7	243,0
85	252,0	257,9	251,8	260,5
90	273,6	275,3	255,1	277,3
95	280,7	293,7	281,6	295,8
100	305,7	310,8	297,4	313,8
110	339,5	345,3	330,5	347,2
120	370,7	378,1	360,0	373,2
130	405,9	409,0	389,0	402,7
140	433,4	438,7	415,6	432,4
150	463,2	471,3	444,8	461,7
160	491,0	496,0	471,3	487,0
170	517,2	522,3	494,5	511,0
180	540,4	547,2	523,3	534,2
190	566,1	570,1	551,4	556,2
200	582,9	591,2	564,6	578,7
210	610,6	611,6	589,9	600,4
220	631,3	635,4	609,8	620,3
230	647,3	657,2	635,7	641,1
240	667,6	678,6	659,7	660,8
250	688,8	698,0	675,6	678,2
260	711,7	717,9	693,3	698,1
270	731,8	736,8	710,2	715,8
280	748,9	754,4	727,2	731,5
290	766,6	771,5	742,4	745,7
298,15	780,6	784,1	753,0	756,7
300	783,6	787,7	755,3	759,3

Г Л А В А I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ МЕТАГЕНЕЗА

Метагенез — это термин, обозначающий процессы эволюции уплотненных осадков, связанные с повышением температур и давления при их погружении. Н.М.Страхов к метагенезу относит катагенез и протометаморфизм; А.Г.Коссовская, Н.В.Логвиненко под метагенезом понимают ранний метаморфизм, а катагенез называют эпигенезом; по Н.Б.Вассовичу, метагенез — это метаморфизм, а более низкие (по температурам и давлению) стадии развития осадка — катагенез и диагенез. Мы склонны придерживаться той точки зрения, в которой отражен основной смысл процесса "как стадии глубокого минералогического и структурного изменения части стратиферы, происходящей, главным образом, под влиянием повышенной температуры в условиях повышенного давления в присутствии минерализованных растворов" (Геологический словарь. Т.1, М.: Недра, 1973).

Мы рассматриваем систему минерал — вода, в которой градиент концентраций структурообразующих катионов является обратным градиенту в системе гипергенеза, т.е. крупные катионы, составлявшие основу структур метаморфогенных силикатов и алюмосиликатов и вынесенные из них при выветривании, находятся в жидкой фазе (минерализованном растворе) на границе с твердой, представляющей собой метастабильный или конечный продукт гипергенного преобразования кристаллических пород.

Диффузионный поток катионов направлен в объем твердой фазы со скоростью прямо пропорциональной температуре, так как  $d\ln D/dT = E/RT^2$ , где  $D$  — коэффициент диффузии;  $E$  — энергия активации. Преобразование в объеме осуществляется путем перестройки радикалов кремнекислородных тетраэдров применительно к размерам крупных катионов.

Экспериментальная реализация модели метагенеза была проведе-

на по двум направлениям. С одной стороны, путем разработки и использования автоклавной приставки к рентгеновскому дифрактометру ДРОН-1. С другой — путем использования стационарных автоклавов, в которых проводилась обработка образцов в ди- или трированной воде, в основном слоистых силикатов: метастабильных продуктов выветривания — монтмориллонитов и конечных продуктов — каолинитов. Последнее обстоятельство было главным условием в направленности превращений, которое ставилось для выявления роли структурных особенностей двух указанных разновидностей продуктов выветривания.

Как уже отмечалось [56], по пути на ложе бассейна седиментации в обменные положения терригенной частицы поступает комплекс растворенных в воде катионов в количестве, соответствующем размерам и природе ее поверхности. В основном это крупные катионы, бывшие в качестве структурообразующих в метаморфогенных минералах и извлеченные из них в процессе выветривания. Расположены они на границе раздела фаз, что должно заметно отразиться на ходе начала превращения в зависимости от структурных особенностей первой фазы и природы катиона.

Образцы для экспериментов подбирались таким образом, чтобы их октаэдрические позиции были заполнены алюминием. Базовой структурой для монтмориллонитов служил так называемый бейделлит из альпийских гидротермальных жил бассейна р. Рён (ФРГ). Октаэдрические позиции в нем заселены только  $Al^{3+}$ , и незначительная часть  $Si^{4+}$  в тетраэдрах замещена также  $Al^{3+}$ , что и создает слевой заряд для обменного комплекса. Менее совершенными структурами базового бейделлита является пжжевский монтмориллонит, в котором часть  $Al^{3+}$  в октаэдрах нестехиометрично замещена  $Mg^{2+}$ . Другая разновидность — черкасский монтмориллонит, где часть  $Al^{3+}$  замещена  $Fe^{3+}$ . Для сравнения использован радебергский нонтронит (ГДР), в котором подавляющее число октаэдров заселено  $Fe^{3+}$ . У всех образцов обменным катионом является  $Ca^{2+}$ .

В качестве конечных продуктов выветривания были использованы каолиниты Глуховского, Присяновского, Новоселицкого и Глуховецкого месторождений каолинов, отличающиеся друг от друга степенью структурной упорядоченности, которая оценивается по методу Хинкли в 0,42–1,29 отн. ед. и по удельной поверхности — в 45–10 м<sup>2</sup>/г.

Для выявления роли обменных катионов в процессе преобразований часть экспериментов проводилась с гомоинными модификациями,

в которых естественный обменный комплекс замещался на  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

#### ГЛАВА П. АВТОКЛАВНАЯ ПРИСТАВКА К РЕНТГЕНОВСКОМУ ДИФРАКТОМЕТРУ

Аппаратурная реализация модели начальной осадочной стадии метанеза сводится к конструкции автоклавной приставки к рентгеновскому дифрактометру. Этот прибор осуществляет контакт между образцом и раствором с одновременной регистрацией возможных изменений образца путем получения дифракционных картин от поверхности раздела твердой и жидкой фаз при повышенных температурах и давлениях.

Известный способ непрерывной регистрации изменений порошковых препаратов с помощью автоклавных приставок к дифрактометрам обеспечивает проведение исследований по взаимодействию твердых фаз с парами растворов, которые создаются при испарении жидкости, находящейся на дне автоклава, или вводится извне в нагретый автоклав. Сухой образец помещается в кювету, расположенную в верхней части автоклава на уровне бериллиевых окон, и контактирует только с паровой фазой.

Для обычного способа непрерывной регистрации характерны: отсутствие непосредственного контакта между реакционным раствором и образцом, так как они размещены раздельно внутри автоклавной установки; значительное поглощение рентгеновских лучей паровой фазой, как следствие — ослабление дифракционных максимумов, что ограничивает верхний предел рабочих давлений и температур; необходимость применения антикоррозионной защиты для предотвращения взаимодействия агрессивной среды внутри автоклава с бериллиевыми окнами, предназначенными для входа и выхода рентгеновских лучей, что также значительно ослабляет интенсивность рентгеновских максимумов вследствие дополнительного поглощения в защитном слое. Эти явления исключают возможность применения данного способа для изучения взаимодействия растворов с твердыми образцами.

Нами был разработан принципиально новый способ, сущность которого заключается в создании условий, исключающих указанные недостатки. Для этого образец и реакционный раствор помещаются в двухсекционную кювету автоклавной приставки, предварительно заполняющейся гелием так, чтобы давление газа при увеличении температуры превышало давление насыщенных паров растворов в течение всего опыта. Это позволяет производить рентгеновскую съемку с по-

верхностного слоя образца, имеющего непосредственный контакт с раствором, проводить эксперименты при давлениях, превышающих давление насыщенных паров, а также обеспечивает незначительное поглощение рентгеновских лучей гелием на участке окно — образец и защиту бериллиевых окон от воздействия агрессивной среды. Исследуемый образец наносится тонким слоем на сетчатую перегородку кюветы. В эту же кювету заливается раствор. Сетчатая перегородка позволяет раствору свободно проникать в образец и взаимодействовать с ним.

В новой конструкции автоклавной приставки повышено рабочее давление по сравнению с существующими приставками путем увеличения прочности окон, изготовленных в форме полых конусных тубусов с прямоугольными отверстиями в основаниях. Отверстия закрывают бериллиевыми пластинами, имеющими форму поверхности второго порядка. Площадь закрывающих отверстия бериллиевых пластин меньше, чем при наружном креплении их на стенке автоклава.

На рис. 52 показано горизонтальное сечение корпуса автоклавной приставки по оси окон. В стенке корпуса 1 имеются два конусных отверстия, в каждом из которых размещена подтягивающая гильза 2. В расточку конусного отверстия вставлено уплотнительное кольцо 3. Бериллиевая пластинка 4, имеющая форму поверхности второго порядка, закрывает прямоугольное отверстие в основании полового конусного тубуса 5 и располагается непосредственно у кюветы 6 образца 7. Тубус 5 соединен резьбой с гильзой 2 и вначале уплотняется при закручивании гильзы. Последующее повышение давления дополнительно прижимает тубус к корпусу через уплотнительную прокладку.

Кроме того, следует отметить, что наиболее целесообразным в конструкции окон, применяемых нами в настоящее время, явилось использование пельтоточенных тубусов из бериллия с выфрезерованными внутри них утонченными окнами, имеющими форму поверхности второго порядка. Это позволило значительно уменьшить толщину бериллия и тем самым уменьшить поглощение рентгеновских лучей. Аксиальное размещение окон вокруг кюветы создает равномерное поглощение, не зависящее от угла поворота приставки. Оригинальны также кювета, позволяющая проводить исследования при значительно больших соотношениях (40–50) жидкой и твердой фаз, внутренний нагреватель кюветы, оптические окна для подсветки и наблюдения за образцом. Целесообразность введения этих деталей состоит как



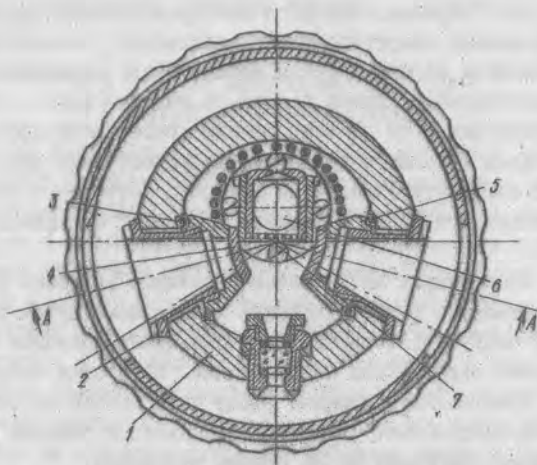


Рис. 52. Горизонтальное сечение корпуса автоклавной приставки по оси окон

в увеличении внутреннего объема кюветы для исследований равновесных реакций в гидротермальных условиях, когда концентрация исходных компонентов раствора должна оставаться постоянной за счет большого соотношения жидкой и твердой фаз, так и в необходимости локального нагрева кюветы до температур, превышающих температуру деталей автоклавной приставки, что положительно сказывается на их прочностных характеристиках. Размещение нагревателя вокруг кюветы дает возможность получить градиент температур в ее открытой верхней части и тем самым использовать принцип температурной отсечки, значительно снижающий возможную диффузию паров растворов внутрь автоклава.

Использование оптических окон в конструкции автоклавной приставки позволило визуально наблюдать за поверхностью образца с помощью длиннофокусного микроскопа и тем самым получать дополнительную информацию об изменении формы начальных, промежуточных и конечных продуктов реакций.

В конструкции автоклавной приставки применен принцип самоуплотнения, согласно которому увеличение давления приводит к большей герметизации деталей. Корпус автоклавной приставки устанавливается в стакан, в нижней части которого находится вестировочная

каретка, позволяющая перемещать приставку в трех взаимно перпендикулярных направлениях относительно рентгеновского луча.

Автоклавная приставка позволяет проводить исследования при температуре 280–300 °С и давлениях до 40 МПа. Верхний предел рабочих температур ограничивает применение пленки фторпласта, закрывающего кювету со стороны образца. Верхний предел давлений ограничен толщиной бериллиевых окон, примененных в данной конструкции. Запас прочности корпуса и других деталей автоклавной приставки превышает тройной запас прочности бериллиевых окон. Общий вид приставки на дифрактометре представлен на фото 28.

В данной работе автоклавная приставка была использована только для начальных этапов термических превращений каолинита: изменения степени структурной упорядоченности во времени при заданных температуре и давлении, а также размеров ОКР и микронапряжений.

Образец каолинита взят в карьере Просяновского месторождения из участка, сложенного до выветривания крупными кристаллами полевого шпата, что исключило малейшую примесь в каолините гидрослищ. Выдержка этого образца при  $t = 280$  °С и  $p = 30$  МПа в течение 3 ч привела к некоторому увеличению индекса кристалличности — с 1,01 до 1,15, что, вероятно, связано с частичным растворением тонкокристаллической части каолинита. Подтверждается это уменьшением степени внедрения формамида от 0,45 до 0,35 после суточной выдержки автоклавированного образца в формамиде, что объясняется склеиванием каолиновых пакетов. На электронно-микроскопических снимках автоклавированного каолинита видны агрегаты разноориентированных слипшихся кристаллов. Характерно, что каолинит после автоклавной обработки частично теряет способность к текстурованию, что отражается на дифрактограммах препаратов, полученных от образца, осажженного из водной суспензии на дно кюветы. Удельная поверхность образца после автоклава не изменяется по сравнению с исходным каолинитом и составляет 22 м<sup>2</sup>/г.

Анализ профилей базальных дифракционных линий на начальных этапах автоклавирования показал, что общей закономерностью является уменьшение их интенсивности без существенного уширения. По мере снижения интенсивности уменьшается отношение сигнал — фон, в результате чего анализ профилей становится менее надежным. Отсутствие уширения рефлексов свидетельствует об относительной неизменяемости субмикроскопической структуры. Размеры ОКР по мето-

ду четвертых моментов для исходного образца 18 нм, после выдержки в автоклаве в течение 3 ч - 20 нм, микронапряжения -  $1,8 \cdot 10^{-3}$  и  $2,2 \cdot 10^{-3}$  соответственно. Размеры ОКР с некоторым приближением отождествляются с толщиной кристаллов. Следовательно, средняя толщина частиц каолинита при взаимодействии с водой (при заданных температуре и давлении) практически не изменяется.

Раньше указывалось, что на начальных этапах взаимодействия каолинита с водой при повышенных температуре и давлении растворяются тонкодисперсные частицы. В результате этого средняя толщина частиц должна была бы несколько увеличиться. В то же время крупные частицы при гидротермальном воздействии становятся меньше. Суммарный результат этих процессов в зависимости от условий реакции, возможно, определяет неизменяемость регистрируемой толщины частиц.

Т а б л и ц а 10. Изменение индекса кристалличности  $K$  и удельной поверхности  $S$  каолинита, подвергнутого статическому давлению и автоклавированию

$P$ , МПа	До автоклавирования		После автоклавирования	
	$K$	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$K$	$S$ , м <sup>2</sup> /г
0	1,01	22	1,05	19,8
50	0,93	21,3	0,97	19,6
100	0,73	24	0,82	16,7
150	0,69	24	0,75	18,3
200	0,53	22,2	0,62	18,2
250	0,50	22	0,61	19,2
300	0,50	23	0,51	23,6
350	0,43	23	0,55	19,9
400	0,40	21,4	0,48	17,4

Интересные результаты получены при снижении температуры в автоклавной приставке - интенсивность рефлексов увеличивалась при практически постоянной популяции. Это свидетельствует о сохранении среднего размера частиц, что может быть следствием увеличения крупных частиц с одновременным дополнительным появлением мелких, т.е. происходит некоторое изменение распределения частиц по размерам, тем не менее существенно не сказывающееся на определяемом среднем размере.

С помощью автоклавной приставки решался вопрос о возможном восстановлении каолинита, предварительно подвергнутого статиче-

ской нагрузке. Для этого воздушно-сухие навески каолинита 0,5 г прессовались в пресс-форме в течение 30 с и затем помещались в приставку. После выдерживания каолинита в гидротермальных условиях при  $t = 280$  °С и  $p = 50$  МПа определялись индексы кристалличности непосредственно в этих условиях.

Для автоклавированных образцов методом низкотемпературной десорбции аргона определена удельная поверхность (табл. 10).

Из табл. 10 видно, что восстановления каолинита в области его гидротермальной устойчивости не происходит. В автоклавированных образцах наблюдается некоторая тенденция к уменьшению удельной поверхности.

Дальнейшие эксперименты по гидротермальным превращениям каолинов при более высоких температурах и давлениях были проведены в стационарных автоклавах.

### Г Л А В А Ш. ПРЕВРАЩЕНИЯ КАОЛИНИТОВ В СТАЦИОНАРНЫХ АВТОКЛАВАХ

Катионзамещенные формы каолинитов были приготовлены путем многократной и многодневной обработки суспензии хлоридами натрия, кальция, калия и алюминия в концентрации (50 г/л), значительно превышающей емкость обмена, последующей отмывки до отрицательной реакции на ион хлора и выпаривания при температуре ниже 100 °С. Химическая очистка исходных каолинитов проводилась в несколько этапов. Первый этап заключался в удалении органического вещества. Каолинит обрабатывали 30 %-ным раствором перекиси водорода до образования пасты и сушили на водяной бане. Остатки  $H_2O_2$  удаляли кипячением с водой. Наличие остатка  $H_2O_2$  контролировалось действием KI, а затем крахмалом до отсутствия синих точек на поверхности каолинита. Второй этап очистки проводился для удаления карбонатов и бикарбонатов путем обработки образцов 1 н. раствором HCl и последующей отмывки до отрицательной реакции на ион хлора. Третий этап - удаление  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  - состоял в том, что к 4 г образца добавляли 40 мл 0,3 н. раствора лимоннокислого натрия и 5 мл 1 н. бикарбоната натрия. Смесь нагревали на водяной бане до  $t = 80$  °С, добавляли 1 г высушенного  $Na_2S_2O_4$  и периодически встряхивали. Остатки реагентов отбавляли дистиллированной водой. Четвертый этап - удаление амфотерных оксидов путем добавки 100 мл 0,5 н. NaOH (на 100 г образца) и кипячения в течение 2-3 мин. После охлаждения и промывки твердая фаза отделялась на центрифуге.

Исходные каолиниты различаются удельной поверхностью, опреде-

ленной по температурной десорбции азота, и индексом кристалличности, определенным с точностью  $\pm 0,02$ . Это достигалось трехкратной специальной перенабивкой кюветы и приготовлением частичного ориентированного образца с последующим дифрактометрическим счетом его со скоростью  $0,5^\circ$  в минуту при оптимально подобранной щелевой системе гониометра и параметрах электронной схемы регистрации (табл. II).

Т а б л и ц а II. Удельная поверхность и степень совершенства каолинитов

Каолинит	Индекс кристалличности	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Глуховский	$0,42 \pm 0,02$	$45 \pm 2$
Просьяновский	$1,02 \pm 0,02$	$17 \pm 2$
Новоселицкий	$0,82 \pm 0,02$	$20 \pm 1,5$
Глуховецкий	$1,29 \pm 0,02$	$10 \pm 1,5$

Навеску каолинита 1,5 г помещали в автоклав емкостью 12 см<sup>3</sup> с максимальным рабочим давлением 200 МПа. В автоклавы заливали различное количество дистиллированной воды, которым в соответствии с коэффициентом заполнения определялись давления паров воды при выбранных температурах опыта. Для каждого автоклава устанавливался одинаковый коэффициент заполнения, и требуемое количество воды рассчитывалось исходя из ранее определенного объема автоклава. Так как при разложении каолинитов освобождается некоторое количество воды, вследствие чего давление увеличивается, сравнительные опыты по данным типам каолинитов проводились в автоклавах приблизительно равного объема. Для сравнения результатов экспериментов в последующем опыте всегда участвовали один или два автоклава с препаратами предыдущего опыта, а также один автоклав-дублер. Десять заполненных автоклавов укрепляли на вращающуюся крестовину и вставляли в тепловой шкаф. В крестовине автоклавы опрокидываются с частотой 12 об/мин, что обеспечивает перемешивание образца, а следовательно, значительно повышает скорость гидротермальных реакций. Размещение внутри шкафа нагреватели обеспечивает равномерный нагрев (осевой градиент не превышает 2 °С) и выход на рабочий режим  $t = 400-420^\circ\text{C}$  в течение 1,5 ч. Точность регулировки температуры составляет  $\pm 5^\circ\text{C}$  во всем рабочем диапазоне температур 20 - 580 °С. По окончании эксперимента автоклавы вместе с крестовиной извлекались из печи и быстро (1-2 мин) охлаждались проточной водой. Пос-

ле разгерметизации автоклавов в пробирку отдельно сливался маточный раствор, а образец, находящийся внутри автоклава, вымывался на фильтр ("синяя лента") воронки Бюхнера. Количество промывочной воды было всегда одинаковым и составляло 150 мл. Образцы высушивались до постоянной массы при  $t = 120^\circ\text{C}$ , для них определялась потеря массы. Маточный раствор и промывочная жидкость анализировались на содержание щелочных элементов, кремния и алюминия. Твердые фазы диагностировались рентгенографически. Заполнение кюветы образцом проводилось путем постепенной засыпки и уплотнения порошка так, чтобы плоскость чешуек каолинита была перпендикулярна к доннику кюветы. Такой способ заполнения позволяет получать на дифрактограммах, кроме базальных рефлексов 001, пики hkl, необходимые для установления дитриоктаэдричности и политипии новообразований.

Для диагностики разбухающего каолинита готовились ориентированные препараты, которые насыщались глицерином.

На рис. 53 представлены дифрактограммы исходных глуховецкого, новоселицкого, просьяновского и глуховского каолинитов и продуктов

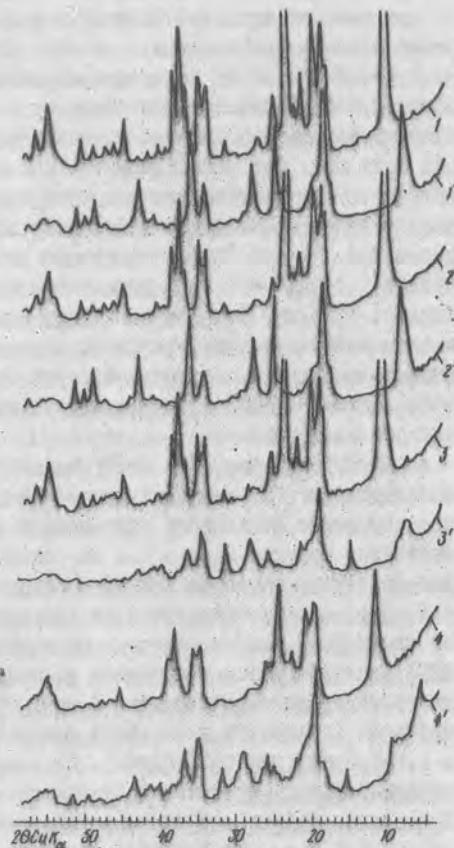


Рис. 53. Дифрактограммы гидротермальных превращений исходных каолинитов при  $t = 400^\circ\text{C}$  и  $p = 100\text{ МПа}$ : 1, 2, 3, 4 - исходные каолиниты из Глуховецкого, Новоселицкого, Просьяновского и Глуховского месторождений соответственно; 1', 2', 3', 4' - фазы, образовавшиеся по этим каолинитам



их превращений при взаимодействии с водяным паром в течение 7 ч. Этого времени оказалось достаточно, чтобы глуховский и новоселицкий каолиниты почти полностью перешли в пиррофиллит с  $d$ , равным 0,92; 0,305; 0,241 нм, и гидралсит с  $d = 0,89$  нм. На дифрактограммах новообразований по просяновскому каолиниту кроме отражений этих двух фаз регистрируется незначительное количество фаз с  $d = 1,45$  нм с асимметричным распределением интенсивности, которая особенно проявляется в ориентированном препарате. Прогрев образца при  $t = 120$  °С, герметизация его и съемка снижают это значение до 1,4 нм. Насыщение глицерином приводит к смещению максимума пика до 1,82 нм. Все это позволяет определить новообразование как щелочоземельный монтмориллонит. Асимметрия пика  $d_{001}$ , вероятно, свидетельствует о непрерывной серии смешанослойных образований с изменяющимся относительным содержанием разбухающего и неразбухающего компонентов.

Глуховский каолинит превращается в хорошо окристаллизованную слоистую фазу (по четкости проявления рефлексов  $hk\ell$ ). Почти идеальная симметрия базального отражения и отсутствие нецелочисленных значений, кратных  $d_{001} = 1,4$  нм, свидетельствуют об отсутствии каких-либо упорядоченных или неупорядоченных смешанослойных образований. Образование бейделлита по глуховскому каолиниту подтверждается сравнением его дифрактограммы с дифрактограммой бейделлита (Рён, ФРГ), который резко отличается по изменению рефлекса 001 при дегидратации от монтмориллонита. У монтмориллонита смачивание водой приводит к размытию и смещению базального рефлекса до значений  $d = 1,8-1,9$  нм (для  $Ca^{2+}$ -форм). По мере высухания формируется более четкий рефлекс, постепенно смещающийся к значениям  $d = 1,4-1,5$  нм. Бейделлит, будучи смоченным водой, также смещает свой рефлекс до  $d = 1,8-1,9$  нм, но в начале высухания появляется пик в области 1,4-1,5 нм, который постепенно увеличивается, в то время как рефлекс с  $d = 1,8$  нм уменьшается до полного исчезновения, что соответствует воздушно-сырому образцу.

Наряду с новообразованиями в продуктах опыта сохраняется незначительное количество каолинита, несколько уплотненного по оси "с" ( $d_{001} = 0,712$  нм) в отличие от исходного ( $d_{001} = 0,716$  нм). Для выяснения этого обстоятельства были поставлены кратковременные опыты (2 ч) с глуховским каолинитом. Оказалось, что в таких условиях рефлексы новообразований на дифрактограмме не регистрируются. Происходит только незначительное ослабление всей дифрак-

ционной картины с усилением рефлексов 001 и уменьшением индекса кристалличности до 1,17 против 1,29 у исходного образца. Удельная поверхность при этом тоже увеличивается с 10 до 14 м<sup>2</sup>/г. В семичасовых экспозициях удельная поверхность новообразований увеличивается еще больше: по глуховскому каолиниту - 34, просяновскому - 37, глуховскому - 48 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, начальные изменения каолинитов приводят к снижению индекса кристалличности, увеличению удельной поверхности, а следовательно, к дисперсации и завершаются при больших экспозициях опытов образованием пиррофиллита и гидралсита. Образование стабильного монтмориллонита по просяновскому каолиниту объясняется наличием в его составе достаточного количества катионов  $Ca^{2+}$ . Формирование бейделлита происходит только по глуховскому каолиниту. Следовательно, только каолиниты с низким совершенством структуры могут при превращении образовывать метастабильные бейделлитоподобные переходные фазы по пути к стабильным. При этом необходимо наличие в обменных позициях таких катионов, как  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Очевидно, что такие структуры с повышением температуры легче всего должны перестраиваться в слюды.

Следующая серия опытов была посвящена определению влияния химической очистки каолинитов на характер их гидротермальных превращений. Следует отметить, что очистка привела к незначительному увеличению индекса кристалличности и уменьшению удельной поверхности. Так, для глуховского каолинита индекс кристалличности увеличился до 1,34 отн. ед., поверхность, соответственно, уменьшилась до 9 м<sup>2</sup>/г; для новоселицкого - 0,88 отн. ед. и 16 м<sup>2</sup>/г; для просяновского - 1,2 отн. ед. и 14 м<sup>2</sup>/г. По-видимому, изменение свойств каолинитов объясняется потерей мелкой фракции при химической обработке.

Как следует из рис. 54, превращения очищенных каолинитов отличались от природных только большей степенью переработки исходных материалов, что связано с очисткой поверхности кристаллов и приводит к большему выносу кремнезема из каолинитов (в мг): для глуховского очищенного - 14,95, природного - 12,25, для глуховского очищенного - 10,14, природного - 7,130 мг в 150 мл.

Для установления возможного влияния природы обменного катиона на характер превращения каолинитов при  $t = 400$  °С и  $P_{H_2O} = 100$  МПа были использованы  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ -формы новоселицкого каолинита. Выбор этого каолинита диктовался тем, что в пре-

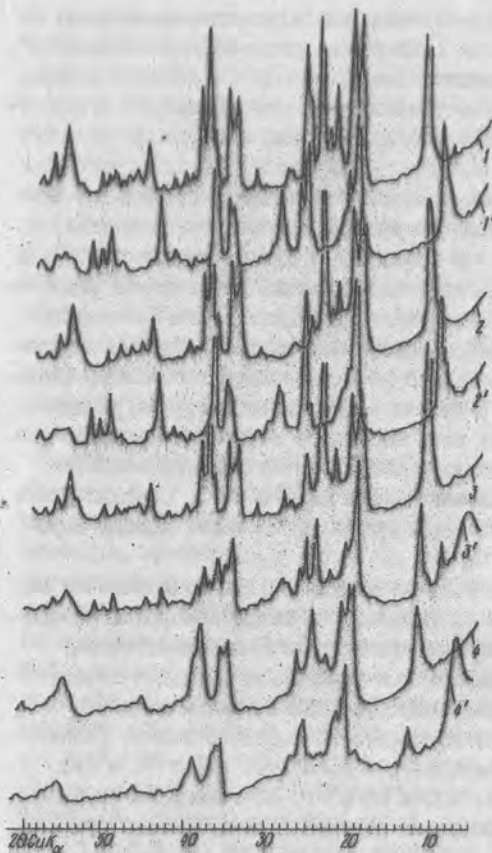


Рис. 54. Дифрактограммы гидротермальных превращений химически очищенных каолинитов при  $t = 400^\circ\text{C}$  и  $p = 100\text{ МПа}$ : 1, 2, 3, 4 - исходные очищенные каолиниты из Глуховского, Новоселицкого, Присяновского и Глуховского месторождений соответственно до автоклавной обработки; 1', 2', 3', 4' - фазы, образовавшиеся по этим каолинитам

трическим методом. Оказалось, что мелкая фракция почти полностью состоит из монтмориллонитоподобных новообразований с незначительной примесью пирофиллита. Для  $\text{K}^+$ -формы наблюдается образование  $\text{K}^+$ -

дылущих экспериментах в нем не наблюдалось образования набухающих слоистых структур. После выдержки образца при заданных температуре и давлении в течение 2 ч на дифрактограммах продуктов замещения отмечается появление дифракционного максимума с  $d = 0,902\text{ нм}$ , что свидетельствует о начале образования пирофиллитовой структуры. Одновременно фиксируется снижение индекса кристалличности для  $\text{K}^+$ -формы - 0,60,  $\text{Ca}^{2+}$ -формы - 0,71,  $\text{Al}^{3+}$ -формы - 0,56 против  $K = 0,82$  у исходного каолинита. Дальнейшая выдержка образца до 7 ч подтверждает формирование пирофиллита и гидрального, без образования набухающих фаз. При фильтрации этих осадков (фильтр "синяя лента") было замечено, что часть твердой фазы переходит в промывочную жидкость. Эта тонкодисперсная взвесь осаждалась центрифугированием и изучалась дифракто-

монтмориллонита с  $d = 1,1\text{ нм}$  (образец высушен при  $t = 120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч). Смачивание его глицерином не приводит к смещению базального рефлекса, поэтому новообразование по рентгеновским данным можно квалифицировать и как гидрослюда.

Для  $\text{Ca}^{2+}$ -формы каолинита значение межплоскостного расстояния  $d_{001} = 1,85\text{ нм}$  (прогрет при  $t = 120^\circ\text{C}$  в течение 4 ч), с глицерином - 1,92 нм. Обращает на себя внимание то, что при смачивании водой это расстояние увеличивается до 2,1 нм. Спустя 5 мин при высыхании происходит расщепление рефлекса и на дифрактограмме появляется рефлекс с  $d = 1,60\text{ нм}$ , который еще через 5 мин принимает значение 1,42 нм. Это свидетельствует об образовании упорядоченной структуры  $\text{Ca}^{2+}$ -монтмориллонита с равномерным распределением заряда по слое.

Новообразования по  $\text{Al}^{3+}$ -форме каолинита значительно отличаются от  $\text{K}^+$ - и  $\text{Ca}^{2+}$ -форм. Межплоскостное расстояние для прогретого образца равно 1,4 нм, но при смачивании глицерином оно смещается только до 1,58 нм. Видимо, здесь образуются высокозарядные слои типа вермикулитового слоя. Интересно также образование частично набухающей гидральсит-пирофиллитовой фазы. Для прогретого образца отражения для нее имеют значения  $d$ , равные 0,916 и 0,951 нм. Спустя 30 мин пребывания образца на воздухе оба рефлекса сливаются в асимметричный пик с  $d = 0,92\text{ нм}$ .

Проведенные эксперименты однозначно показывают, что при превращении каолинитов в монтмориллонитоподобные фазы, наряду с возможной значимостью особенностей структуры исходной фазы, существенное влияние на производную фазу оказывает природа примесного катиона, участвующего в реакциях даже в очень малом количестве.

#### ГЛАВА IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ

Изучение превращений природных черкасского и пыжевского диоктаэдрических монтмориллонитов, их  $\text{K}^+$ - и  $\text{Na}^+$ -форм, нонтронита и бейделлита проводилось при  $t = 420$  и  $550^\circ\text{C}$  и  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 100\text{ МПа}$  с целью установления возможного влияния структурных и химических особенностей силикатов на характер и продукты их преобразования.

При температуре  $420^\circ\text{C}$  пыжевый монтмориллонит существенно не изменяется. На дифрактограмме появятся рефлексы новообразования с межплоскостными расстояниями 0,334; 0,213; 0,182 нм, характерными для кварца (рис. 55). С возрастанием температуры их интенсивность увеличивается; кроме того, на дифрактограмме появляются

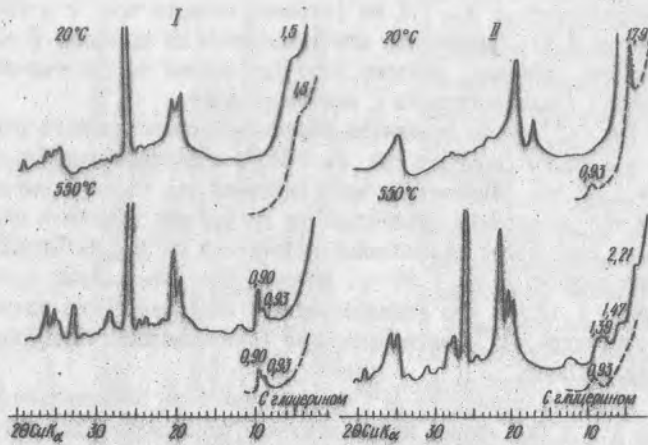


Рис. 55. Гидротермальные превращения природных монтмориллонитов из Черкасского (I) и Пыжевского (II) месторождений при  $t = 550^\circ\text{C}$  и  $p = 100\text{ МПа}$ .

рефлексы с  $d$ , равными 2,21; 1,09; 0,72; 0,36 нм, характерные для слюды, упорядоченного смешанослойного образования и кристобалита, а также остаются линии с  $d = 1,47$  нм исходного щелочноемкого монтмориллонита. Кроме базальных отражений, на дифрактограмме отчетливо фиксируются рефлексы  $hkl$  вновь образованной слюды. Таким образом, направленность преобразований пыжевского монтмориллонита с возрастанием температуры может быть записана в виде схематической реакции: монтмориллонит +  $\text{H}_2\text{O}$   $\xrightarrow{t}$  упорядоченная смешанослойная фаза + кварц  $\xrightarrow{p}$  слюда + кристобалит.

Существенное изменение  $\text{K}^+$  формы пыжевского монтмориллонита начинается с образования слюды и кристобалита ( $d = 0,408$  нм). В неориентированном образце хорошо фиксируются рефлексы мусковита  $2\text{M}_1$ . При обработке глицерином набухающие фазы не обнаружены (рис. 56).

Автоклавирование  $\text{Na}$ -формы пыжевского монтмориллонита при  $t = 550^\circ\text{C}$  приводит к образованию кристобалита и  $\text{Na}^+$ -слюды с межплоскостным расстоянием  $d_{001} = 1,02$  нм. Кроме базальных отражений, на дифрактограмме отчетливо фиксируются рефлексы  $hko$ . Насыщение образца глицерином смещает рефлекс  $001$  слюдоподобной фазы до  $d = 1,88$  нм. Характерной особенностью превращений щелочных форм

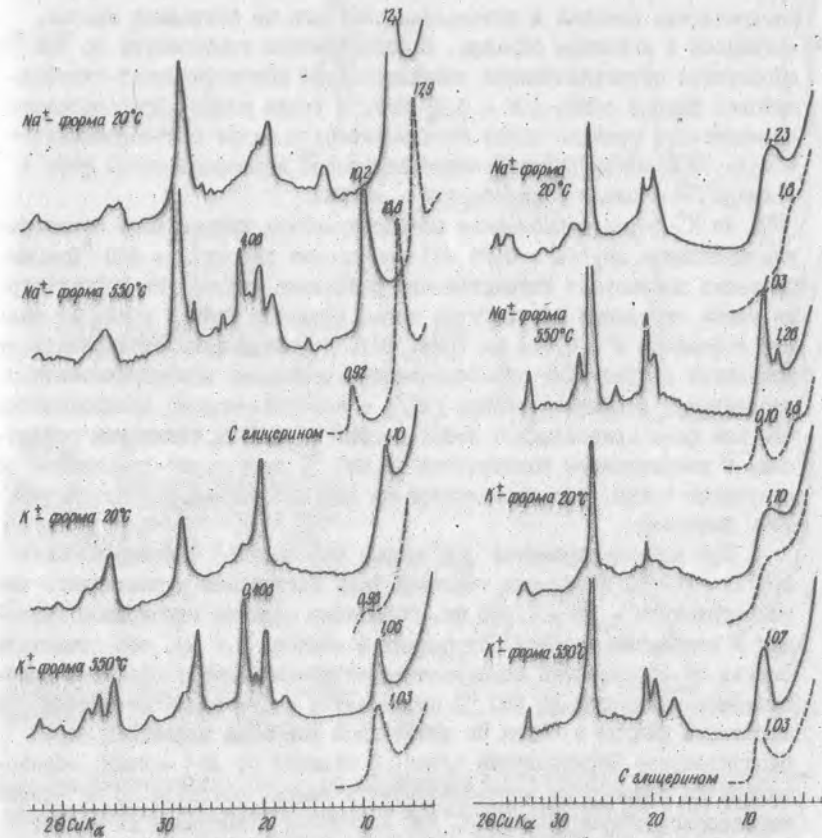


Рис. 56. Гидротермальные превращения  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -форм монтмориллонита из Пыжевского месторождения при  $t = 550^\circ\text{C}$  и  $p = 100\text{ МПа}$ .

Рис. 57. Гидротермальные превращения  $\text{Na}^+$ - и  $\text{K}^+$ -форм монтмориллонита из Черкасского месторождения при  $t = 550^\circ\text{C}$  и  $p = 100\text{ МПа}$ .

монтмориллонитов в слюды является непосредственный переход без образования промежуточных смешанослойных фаз.

Природный монтмориллонит Черкасского месторождения (второй слой) начинает превращаться при  $t = 420^\circ\text{C}$ . На дифрактограмме превращений существенно возрастает интенсивность рефлексов кварца. Этот процесс, по-видимому, связан с освобождением кремния из тет-



раздических позиций и кристаллизацией его на затравках кварца, имеющих в исходном образце. С возрастанием температуры до 550 °С образуются неупорядоченная смешанослойная монтмориллонит-пирофиллитовая фаза и слюда ( $d = 0,97$  нм), а также кварц. Следовательно, схематически реакция может быть записана в виде: монтмориллонит + вода  $\xrightarrow{t}$  монтмориллонит-пирофиллитовая неупорядоченная фаза + кварц  $\xrightarrow{t}$  слюда + пирофиллит + кварц.

Из  $K^+$ -формы черкасского монтмориллонита интенсивное образование мусковита  $2M_1$  ( $d = 0,93$  нм) происходит уже при  $t = 420$  °С. Одновременно возрастает интенсивность рефлексов кварца. На дифрактограмме также отчетливо фиксируется новая слоистая фаза с наиболее сильным рефлексом  $d = 0,714$  нм (рис. 57). Подобная фаза наблюдалась при изменении структурных преобразований асканского монтмориллонита под давлением и описана в работе [57], в которой сделано предположение, что эта фаза представляет собой хлорит со слабым базальным рефлексом. С возрастанием температуры до 550 °С происходит дальнейшее образование слюды, что проявляется на дифрактограмме в более четких  $hko$  рефлексах.

При автоклавировании  $Na^+$ -формы черкасского монтмориллонита при  $t = 420$  °С изменения исходной фазы начинаются с частичного сжатия структуры -  $d = 1,105$  нм. Обработка образца глицерином приводит к появлению размытой ступеньки в области 1,0 нм, что свидетельствует об образовании неупорядоченной смешанослойной фазы. С повышением температуры до 550 °С наблюдается возрастание интенсивности отражений кварца и, судя по отчетливой фиксации рефлексов  $hko$ , окончательное формирование слюды. В отличие от  $Na^+$ -слюды, образованной по пыжевскому монтмориллониту, слюда, развитая по  $Na^+$ -форме черкасского монтмориллонита, при насыщении глицерином не меняет своего межплоскостного расстояния, равного 1,0 нм (рис. 57).

Преобразование нонтронита при  $t = 550$  °С приводит к образованию сжатой слюдоподобной фазы ( $d = 1,0$  нм) и выделению большого количества кристаллита. Исходный образец до конца не разлагается, и на рентгенограмме регистрируется рефлекс  $d = 1,5$  нм, который после насыщения образца глицерином смещается до 1,96 нм. При этом межплоскостное расстояние слюдоподобной фазы равно 0,93 нм, что указывает на неупорядоченное образование слюды - монтмориллонит (рис. 58).

Дифрактограмма исходного бейделлита содержит пять кратных отражений от рефлекса  $d_{001} = 0,157$  нм, что указывает на максималь-

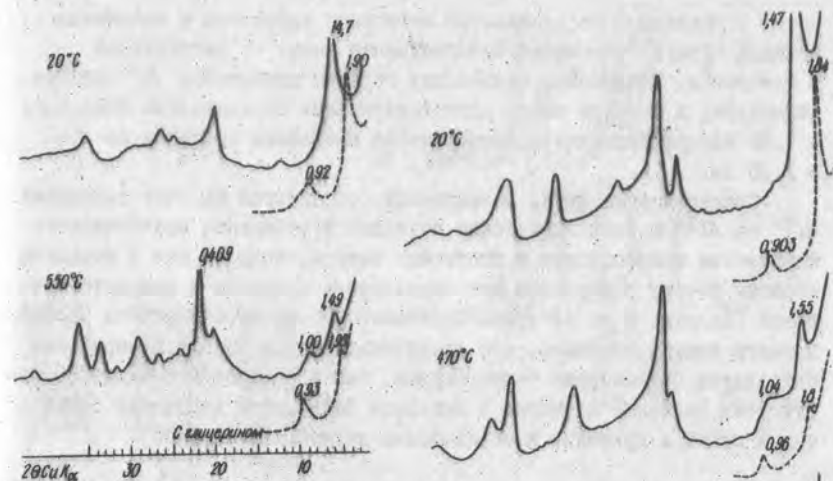
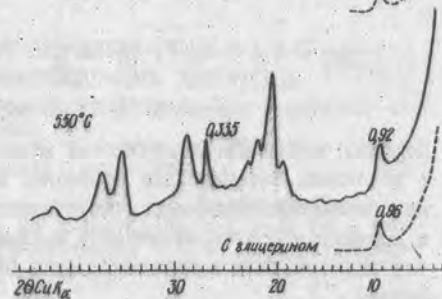


Рис. 58. Гидротермальные превращения нонтронита из месторождения Радеберг (ГР) при  $t = 550$  °С и  $p = 100$  МПа

Рис. 59. Гидротермальные превращения бейделлита из месторождения Рён (ФР) при  $t = 470$  °С и  $p = 100$  МПа



ную упорядоченность слоев по сравнению с описанными выше смектитами. Насыщение глицерином смещает базальный рефлекс до 1,84 нм.

В процессе автоклавной обработки бейделлита при  $t = 470$  °С наблюдается частичное сжатие структуры без изменения рефлексов  $hko$ , о чем свидетельствует появление рефлекса с  $d = 1,04$  нм. Одновременно происходит образование неупорядоченных смешанослойных слюдоподобных фаз, которые выявляются при обработке глицерином ( $d = 1,88$  и 0,93 нм). Кроме них регистрируются рефлексы бейделлита ( $d = 1,55$  нм), значений которых выше, чем у исходного образца. Увеличение температуры до 550 °С приводит к образованию неразбухающей фазы с  $d = 0,96$  нм и незначительного по сравнению с предыдущими опытами количества кварца (рис. 59).

Таким образом, в процессе превращений диоктаэдрических смек-

титов с различной заселенностью катионами октаэдров и межслоевых позиций образуется сжатая глиноподобная фаза, не разбухающая в глицерине. Исключение составляет образец пыжевского  $Na^+$ -монтмориллонита, в котором после автоклавирования образовалась фаза с  $d = 1,02$  нм, разбухающая в глицерине со смещением рефлекса до  $d = 1,88$  нм.

Глиноподобные фазы, по-видимому, образуются за счет замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрических позициях и выделения значительного количества кристобалита и достройки кварца, если он был в исходном образце и если разрушение монтмориллонита началось в докристобалитовой области. В то же время количество вновь образованного по бейделлиту кварца невелико, что свидетельствует о начале превращения бейделлита при меньших температурах, чем у остальных смектитов. Отсутствие щелочных катионов в исходном бейделлите замедляет образование слюды и приводит к образованию неразбухающей фазы.

#### ГЛАВА У. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНТАКТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МИНЕРАЛОВ ГРАНИТА С ПРОДУКТАМИ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Породы, состоящие из продуктов выветривания, резко контрастируют с исходными материнскими породами. Поэтому при общем их метаморфизме, помимо собственно изохимических изменений, должно проявляться и контактово-метасоматическое их преобразование на границе продуктов выветривания и исходных пород за счет перераспределения компонентов.

С целью изучения контактного взаимодействия гранита с метаморфизованными продуктами его выветривания проведены эксперименты в автоклавах при температуре  $500-540^\circ C$  и давления паров воды  $100-150$  МПа. Продолжительность опыта составляла от 10 до 32 сут. В контакте с гранитом находились каолинит или пиррофиллит, в контакте с пиррофиллитом — мусковит, биотит, плагиоклаз, микроклин, роговая обманка. Образцы перед опытом тщательно растерлись. В виде спрессованных таблеток (давление прессования  $50$  МПа) они помещались в цилиндры из нержавеющей стали, вставлявшиеся затем в автоклавы. Использовались три схемы расположения таблеток (рис. 60). Параметры отдельных опытов приведены в табл. 12. Рентгенографическое изучение образцов после опытов показывает, что минералы гранита — биотит, мусковит, микроклин, плагиоклаз, как в самой породе, так и используемые в опытах отдельно, а также роговая обманка не пре-

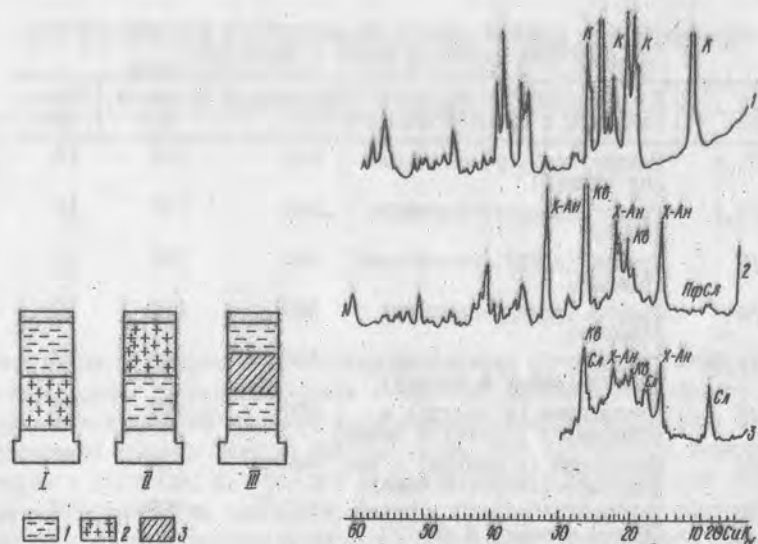


Рис. 60. Схема различного расположения (I-III) таблеток в ампулах автоклава:  
I — каолинит, пиррофиллит; 2 — гранит; 3 — мусковит, биотит, роговая обманка, плагиоклаз, микроклин

Рис. 61. Дифрактограммы продуктов контактных взаимодействий:  
К — каолинит; X-An — X-андалузит; Кв — кварц; Сл — слюда; Пф — пиррофиллит; I — каолинит совершенный исходный; 2 — то же, автоклавированный при  $t = 500^\circ C$  и  $p = 100$  МПа; 3 — то же, при  $t = 540^\circ C$  и  $p = 150$  МПа

терпевают фазовых превращений. При температурах  $540^\circ C$  пиррофиллит частично, а каолинит полностью превращаются в ассоциацию X-андалузит + кварц (рис. 61). Эти результаты согласуются с данными более ранних опытов [60], в которых образцы каолинита и пиррофиллита не прессовались в таблетки. Ассоциацию X-андалузит + кварц можно считать экспериментальным аналогом природной ассоциации андалузит — кварц только в самом грубом приближении, так как X-андалузит, синтезируемый в системе  $Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ , имеет состав, близкий к  $3 Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 0,8 H_2O$ , т.е. резко отличающийся от состава природного андалузита ( $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ).

При температуре  $500^\circ C$  пиррофиллит не разрушается, а каолинит превращается в ассоциацию X-андалузит + пиррофиллит. На контакте

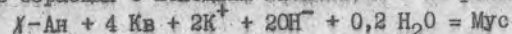
Т а б л и ц а 12. Условия опытов по совместной выдержке контактирующих таблеток пород и минералов

Номер опыта	Исходные контактирующие таблетки и их расположение	Температура, °С	Давление, МПа	Время, сут
108/1,2	Гранит (сверху)–пиропсиллит (снизу)	540	150	10
108/3,4	Гранит (сверху)–каолинит (снизу)	540	150	10
108/5	Гранит (снизу)–пиропсиллит (сверху)	540	150	10
108/6	Гранит (снизу)–каолинит (сверху)	540	150	10
109/1,2	Мусковит (в центре)–пиропсиллит (снизу и сверху)	500	100	27
109/3	Плагиоклаз (в центре) – пиропсиллит (сверху и снизу)	500	100	27
109/4	Микроклин (в центре) – пиропсиллит (сверху и снизу)	500	100	27
114/2	Биотит (в центре) – пиропсиллит (сверху и снизу)	500	100	32
114/3	Роговая обманка (в центре)– пиропсиллит (сверху и снизу)	500	100	32

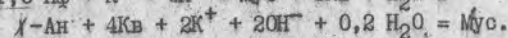
метаморфизованного каолинита и пиропсиллита с гранитом при температуре 540 °С образуется зона толщиной 0,5 мм, обогащенная глинистым минералом со структурой мусковита.

Ранее проведенные опыты [59] показали, что реакция распада каолинита при температуре 500 °С и выше протекает очень быстро (первые часы). Реакция распада природного пиропсиллита происходит намного медленнее. Поэтому формирование глинистого минерала, вероятнее всего мусковита, происходит:

а) в образцах с исходным каолинитом – по реакции



б) в образцах с исходным пиропсиллитом – по реакциям



В реакциях при 500 °С контактное реакционное взаимодействие не фиксируется. По-видимому, это объясняется слабым проявлением диффузионных процессов при более низких температурах и давлениях и меньшей активностью калия в растворах.

Из полученных результатов следует, что метаморфизм высокоглиноземистых кор выветривания может сопровождаться их минеральным изменением на контакте с вмещающими породами более сложного химического состава вследствие диффузного перемещения компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ АЛМОСИЛИКАТОВ И СИЛИКАТОВ ПРИ ГИПЕРГЕНЕЗЕ И МЕТАГЕНЕЗЕ

Как видно из приведенных данных, гипергенез и метагенез имеют противоположные термодинамические тенденции: для первого характерен постоянный высокий градиент концентраций структурообразующих катионов на границе раздела фаз при нормальных атмосферных температурах и давлении, для второго – выравнивание градиентов при существенно возрастающих температурах и давлении. Естественно поэтому и противоположная направленность структурных преобразований: разнообразные структурные модификации высокотемпературных минералов унифицируются, образуя слой с межмолекулярным взаимодействием смежных слоев – при гипергенезе, и слоистые структуры дифференцируются на различные трехмерные постройки – при метагенезе [61].

Отчетливо проявляется и геохимическая противоположность в формировании новообразований. При гипергенезе осуществляются очистка структур от всех катионов кроме алюминия, железа и водорода и образование в качестве конечного продукта слоистого силиката алюминия и гидроксида железа (нормальное выветривание) или гидроксидов алюминия и железа (латеритное выветривание). Напротив, при метагенезе происходит обогащение слоистых силикатов алюминия всем разнообразием элементов, которые были изъят из материнских минералов водой при выветривании.

Несомненно кристаллохимическое господство малых структурообразующих катионов в силикатах при гипергенном процессе и доминирование в силикатах (алмосиликатах) крупных катионов при метагенезе. Гипергенез и метагенез, таким образом, наиболее ярко демонстрируют торжество принципа Н.В.Велова, согласно которому структурный мотив минерала диктуется размером структурообразующего катиона, а к его размеру приспосабливаются кремнекислородные тетраэдры в виде орто- (первая глава кристаллохимии силикатов) или диор-



тогрупп (вторая глава) с явным дуализмом алюминия: структурообразующей функцией при гипергенезе и вспомогательной (как кремния) при метабенезе.

Именно катионный принцип структурообразования и, как теперь это представляется со всей очевидностью, преобразования наиболее надежно обуславливают реакционные ряды последовательности кристаллизации породообразующих силикатов и алмосиликатов — "вилку" Боуэна в эндогенном процессе минералообразования и последовательность в устойчивости минералов в условиях гипергенеза [62]. Эксперименты по экстракции минералов с отчетливым изменением их удельной поверхности в зависимости от структурной модификации, обусловленной природой структурообразующего катиона, однозначно подтверждают реальность этого принципа.

В условиях гипергенеза только алюминий является структурообразующим в силикате. Исходя из размеров катион-кремнекислородного радикала в структуре силиката алюминия — каолинита, как конечного продукта нормального выветривания, ребра октаэдров и одиночных ортотетраэдров наиболее строго соразмерны, если в октаэдрах слоя размещен алюминий. Катион железа, будучи более крупным, не соразмерен столь строго с ортотетраэдрами и при сочленении с ними должен вынуждать большие упругие деформации. Поэтому его ансамбль с кремнеземом для условий гипергенеза крайне невыгоден, а железосодержащие силикаты, если они и образуются на первых этапах выветривания (монтронит), метастабильны и сравнительно быстро превращаются в гетит.

Совершенно очевидно, что образование каолинита не является следствием каких-то особых химических свойств алюминиевого катиона, определяющих его активное взаимодействие с кремнеземом. В этом акте реализуется прежде всего кристаллохимическая особенность алюминия быть энергетически наиболее оптимальным в октаэдрическом окружении кислородных атомов и гидроксидов с наименьшими упругими деформациями. Только строгая соразмерность практически идеального алюминиевого октаэдра с ортотетраэдрами в их двумерной бесконечной сетке слоя (0 — 0 соседних апикальных вершин тетраэдров, составляющих ребра октаэдров) обеспечивает высокое сродство алюминия к кремнезему и обуславливает, таким образом, необходимый максимальный выигрыш свободной энергии при "нормальных" температурах и атмосферном давлении.

Таким образом, высокое сродство алюминия к кремнезему обеспе-

чивает неконгруэнтное растворение породообразующих силикатов и алмосиликатов, которое однозначно подтверждается электронной спектроскопией поверхностных слоев минералов. Этому процессу предшествует механическая работа деформации твердой фазы, связанная с адсорбционным понижением ее прочности при расклинивающим действии адсорбированных молекул воды.

Характерно, что образование новых поверхностей, как следствие общей тенденции объема минерала перейти в состояние поверхностного слоя при выветривании, симбатно ряду устойчивости структур от слоя к каркасу, что следует из относительных изменений удельных поверхностей в процессе дренажа минералов дистиллированной водой в экстракторах Соколета.

Новообразования гипергенеза в подавляющем большинстве имеют слоистую структуру, хотя она кажется менее выгодной, чем равноосная. Действительно, в процессе старения гелей или при конденсации из пересыщенного раствора в условиях нормальных температур и давлений гипергенеза должны образоваться формы с минимальным поверхностным натяжением, в которых минимизация упругих деформаций достигается благодаря отсутствию когерентного взаимодействия с матрицей, а свободная поверхностная энергия уменьшается в результате укрупнения больших сферолитов за счет мелких при рекристаллизации. Однако как метастабильная (монтмориллонит, нонтронит), так и стабильная (каолинит) фазы гипергенных новообразований являются слоистыми, каждый слой структуры которых — это вполне автономный субкристалл в форме бесконечно тонкой и протяженной пластинки, поскольку смежные слои соединяются только с помощью сил межмолекулярного взаимодействия.

Преимущество слоистой структуры, кажущееся вынужденным в условиях гипергенного минералообразования, связано с тем, что формирование ее завершается на поверхности раздела исходный минерал — вода в пределах трех (слой 1:1) или четырех (слой 2:1) анионных кислородных сеток. Такой слой в азимутальном протяжении гомогенен, стехиометричен, практически когерентен, и это обуславливает в нем минимальную концентрацию упругих искажений. Фактически слоистая структура здесь единственно возможна. Дисперсность микрокристаллов, чем своеобразен гипергенез, создает необходимые предпосылки для снижения поверхностной энергии взаимной связи смежных слоев посредством межмолекулярных сил и адсорбции молекул дисперсионной среды на их внешней поверхности.

В случае формирования слоев с изоморфными замещениями катионов (преимущественность структурных особенностей предшественников) они оказываются метастабильными. Так, остатки изоморфизма катионов в монтмориллоните (нонtronите), замещающих материнские минералы с готовыми элементами слоя 2:1 (пироксены, амфиболы, слюды немусковитового ряда), делают минерал метастабильным, гетерофазным. Как правило, он замещается однородным и стабильным конечным продуктом выветривания — каолинитом, в котором не остается изоморфизма, и в нем это явление исключается в принципе.

Описанные в последнее время случаи замещения в каолините алюминия железом и другими катионами, по всей видимости, можно рассматривать как факт сохранности фрагментов предшествующих минералов. Это в такой же мере справедливо и для приводимых в печати фактов замещения в каолините кремния алюминием в тетраэдрах, которые можно уверенно отнести к остаткам фрагментов полевошпатовых каркасов, не претерпевших изменений. Каолинит, завершающий процесс "нормального" выветривания (в отличие от особо специфического — латеритного), по сути своей однородный, стехиометричный силикат алюминия — продукт природной очистки высшего класса, несовершенства его структуры связаны с ошибками геометрического плана, а также с включениями молекул воды между слоями в углублениях колец оснований тетраэдров.

Следовательно, в условиях гипергенеза формируется бездефектный слой, в котором остаются минимальные напряжения при согласованности элементов структуры — структурообразующего катиона алюминия и кремнекислородного орторадикала, а взаимодействие смежных слоев осуществляется посредством предельно низкоэнергетических межмолекулярных сил. В таком слое достигается практически полная когерентность по объему микрокристалла. Иначе говоря, реализуется выигрыш свободной энергии минимальными концентрациями упругих искажений в бесконечно протяженной пластине и предельно возможным снижением поверхностного натяжения адсорбцией молекул среды.

Соразмерность параметра  $c_0$  элементарных новообразованных слоев с периодами идентичности между плоскими атомными сетками крупных (щелочных и щелочноземельных) катионов в материнских кристаллах ( $c_0$  безводного монтмориллонита и  $d_{110}$  амфибола,  $c_0$  каолинита и  $d_{001}$  полевого шпата) отражает преемственность слоистых фрагментов от своих предшественников. Кроме того, завершаются их

преобразования формированием двумерного субкристалла в пределах поверхностного структурного слоя твердой фазы под действием кооперативных сил поверхностных явлений и градиентов химических потенциалов крупных катионов. Согласно структурным представлениям о почечных, ленточных, слоистых и каркасных силикатах, наиболее высокая искаженность свойственна полиэдрам, заселенным крупными катионами, что обуславливает концентрацию в поле сеток этих полиэдров упругих деформаций и, как следствие, наиболее совершенную спайность. Релаксация напряжений вдоль плоскостей спайности при расклинивающем действии молекул воды, безактивационная диффузия крупных катионов в конвективный поток молекул воды из поверхностного слоя благодаря их размещению на поверхности раздела и, наконец, компенсация возникшего с уходом катионов дефицита в положительных зарядах протонами от молекул воды с одновременной их гидратацией гидроксильными, возникшими при диссоциации молекул, — вот вероятный набор сил образования слоя в пределах когерентных областей минерала-предшественника.

Перестройка атомов в пределах поверхностного слоя предшественника, т.е. диффузионное перемещение кремниевых катионов на расстояния, порядка межатомных (рис. 62), вполне идентично "качельному механизму" динамики кремнезема, впервые предложенному У.Тейлором и развитому затем Н.В.Беловым [63] для процесса силификации и одновременно нами для превращений слоистых силикатов [64]. Алюминий лишь изменяет свою координату из четверной на шестерную, при которой значительно уменьшается свободная энергия.

Первый слой новообразования — это, по сути, "плавающий" закритический зародыш, отчужденный от материнского кристалла конвективным потоком одного или двух слоев молекул воды, имеющий азимутальную подвижность и потому существенно снижающий поверхностную энергию [65]. Отсутствие когерентной границы с подложкой позволяет коалесцировать таким зародышам безактивационно до пределов, когда в двумерном слое достигается минимальная поверхностная энергия, чему, кроме того, способствует адсорбция молекул воды по наиболее активным центрам на ребрах кристаллов. Идентичность (по порядку величины) размеров слоя и ОКР предшествующих минералов дают основание считать, что поэтапного роста не происходит.

Следующий по глубине слой исходного минерала после отделения новообразованного слоя оказывается в состоянии поверхностного слоя и претерпевает аналогичные преобразования. Будучи электрически

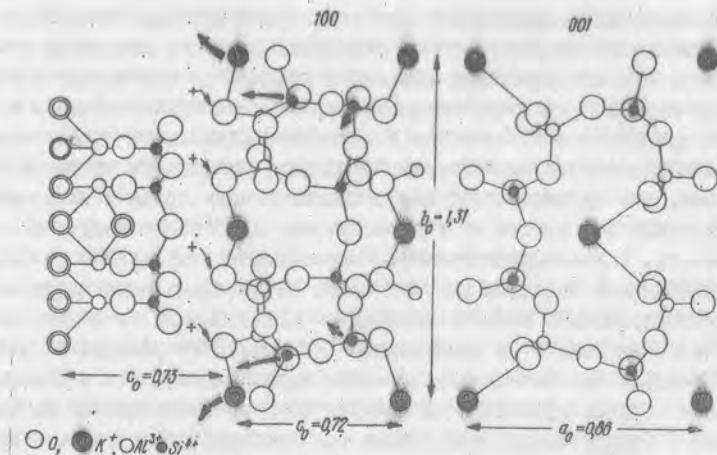


Рис. 62. "Перевоорачивание" тетраэдра вследствие дрейфа кремния через основание (короткие жирные стрелки) в соседнюю вакантную позицию

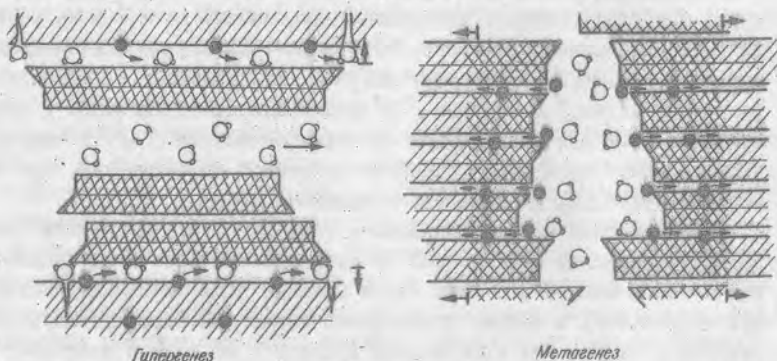


Рис. 63. Модель механизма преобразований минералов при гипергенезе и метагенезе

нейтральным, он прямыкает к преддущему только посредством межмолекулярного взаимодействия, ориентируясь по определенным для данной ситуации кристаллохимическим правилам. Таким образом, межфазная граница движется в объем материнского минерала, а в водной "цели" практически снимается двойное повышение поверхностной энергии, возникающее при образовании двух поверхностей раздела конвек-

тивным потоком [86], часть молекул которого находится в поверхностном адсорбционном диффузионном слое (рис. 63).

Корреляция размеров ОКР вдоль нормали к плоскости слоев с толщинами кристаллов у конечного продукта выветривания — каолинита — указывает на близкое к когерентному состоянию микромонокристаллов. Однако степень структурной упорядоченности, колеблющаяся в широких пределах, находится в обратно пропорциональной зависимости от концентрации микронапряжений. Это означает, что каолинит наследует от минерала-предшественника определенного рода ансамбли дефектов, хорошо наблюдаемые на декорированных препаратах в электронном микроскопе.

Показанная модель механизма является лишь основой для понимания различных конкретных его сторон, многообразие которых следует из экспериментальных последовательных превращений в условиях гипергенеза.

Коалесценция фрагментов структуры на поверхности мусковита, подвергнутого обработке в модели докембрийского выветривания, подтверждает реальность такого механизма.

Следует подчеркнуть, что модель докембрийского выветривания дала серьезные основания считать повсеместным глубокое преобразование аллюмосиликатов и силикатов до моногидроксида алюминия — бемита. Иначе говоря, эксперименты подтверждают предположение о широком развитии в докембрии бокситов, которые, вероятно, после перестроения высокоглиноземистых кор выветривания метаморфизовались в породы с высоким содержанием  $Al_2O_3$ . Воспроизведенный с определенной долей достоверности докембрийский режим неравновесных условий земной поверхности как в дренаже минералов, так и в конденсации кремнезема и крупных катионов служит надежным основанием для таких предположений.

Универсальность обсуждаемой модели механизма преобразования относится и к метагенезу, однако в порядке, обратного его течению при гипергенезе (см. рис. 63). С повышением температуры и давления диффузионный поток крупных катионов при их высокой концентрации в жидкой фазе (поровой растворе) на поверхности раздела минерал — флюид направлен в объем твердой фазы, где таких катионов нет (каолинит, монтмориллонит) или концентрация их низка (гидрослюда). Термически активированная диффузия протекает по межслоевым пространствам практически безбарьерно из-за отсутствия в них межмолекулярных связей. Поэтому движение межфаз-



ной границы нормально к плоскостям слоев существенно облегчено. Разнообразие возникающих при этом структурных модификаций с замещением унифицированной при гипергенезе слоистой структуры свидетельствует о дифференцированности локальных систем с весьма ограниченной подвижностью жидкой фазы и специфичностью в ней структурообразующих катионов, природа которых и определяет структурные особенности будущего новообразования. Важную роль в интенсификации перемещения межфазной границы играет также степень структурной упорядоченности конечных продуктов гипергенеза в осадке, достигшем стадии метабенеза. Однако первостепенная значимость в этом, несомненно, принадлежит структурообразующему катиону на поверхности раздела.

Реальность диффузионного механизма продемонстрирована в экспериментах по контактным взаимодействиям минералов гранита с каолинитом и пирофиллитом. И в данном случае движущей силой преобразований является высокий градиент концентраций калия, который выравнивается с повышением температуры и давления путем диффузии крупного катиона в направлении каолинита или пирофиллита. Образование мусковита — однозначное свидетельство диффузионного дрейфа калия, в то время как при его отсутствии по каолиниту и пирофиллиту кристаллизуется андалузит. Такая ассоциация имеет природную аналогию в подрудной толще двуслюдяных андалузитовых сланцев Гуляйпольского месторождения железистых кварцитов.

Катионный принцип фазообразования не менее отчетливо демонстрируется и при метабенезе, когда продукты выветривания попадают в условия повышенной концентрации крупных катионов, с которыми ребра ортотетраэдров несоизмеримы. Преобразования идут по пути формирования ди(три)ортотетраэдров из ортотетраэдров кремнекислородной сетки и алюминиевых октаэдров. Этот процесс знаменуется изменением структурообразующей роли алюминия из ведущей в продуктах выветривания во вспомогательную, подобно кремнию в алюмокислородном тетраэдре.

Повышение температур и давлений, сопровождающееся дегидроксидацией структур, обязывает алюминий изменить свою координацию на четверную. Однако этот процесс оказывается возможным лишь в присутствии крупных катионов, так как их участие в нем вызвано необходимостью компенсировать дефицит положительных зарядов, возникающих при изменении алюминием своей координационной ситуации. Эта взаимозависимость поразительна, и буквально в каждой структуре аллюмосиликата крупный катион сопутствует алюмокислородным тетраэдрам.

Заметим, что для железа диортогруппы столь же невыгодны, как и ортогруппы при гипергенезе, и также из-за большой несообразности. Поэтому с повышением температур и давлений, главным образом при метаморфизме, железо и магний начинают играть структурообразующую роль в основном в пироксеновых цепочках и амфиболовых лентах ортотетраэдров благодаря их высокой податливости к деформации, что с большим трудом достигается в слоях. Здесь как бы с предельной оптимальностью решается конкуренция высокой несообразности и минимума энергии упругих деформаций. Вероятно, по этой причине минералы группы пироксенов и амфиболов образно называются "корзиной для петрологического мусора" (катионов щелочных и щелочноземельных элементов) в отличие от каолинита, где осуществлена высшего класса очистка пород от этого "мусора" при выветривании.

Бесспорная предпочтительность кристаллизации слоистой структуры в условиях гипергенеза не исключает выгодность ее и в области эндогенного минералообразования, что явно вытекает из "вилки" Боуэна. Характерно, что стабильность структур в меланократовой ветви увеличивается от одномерных цепочек тетраэдров (пироксены) через анизотропно двумерные ленты (амфиболы) к изотропно двумерным листам (олигиды), как бесконечно тонким и протяженным пластинкам.

Совершенно очевидно, что в цепочках метастабильных пироксеновых фаз зарождается слоистая структура, которая приобретает зримые черты в амфиболовых лентах. Эта тенденция проявляется также в особенностях субмикроскопической структуры этих минералов в процессе упорядочения фаз при распаде твердых растворов с выделением ламелей, зон Гинье — Престона и др. Преимущественная модуляция их параллельно (100) соответствует мотиву 2:1 элементов структуры в базисе слоя (001).

Даже в каркасах полевых шпатов по плоскостям, секущим крупные катионы, очерчиваются слои, сочленяющиеся друг с другом через кислородные атомы, общие для алюмокислородного тетраэдра и крупнокатионного кубооктаэдра. Небольшое их число, около 10 % на элементарную ячейку, в связи с неоптимальными в размерности катион — кислород крупными катионами и алюминием в указанных полиэдрах существенно сказывается на прочности каркаса вдоль этих кислородных атомов. По таким плоскостям развита совершенная спайность кристаллов полевых шпатов.

Слоистый слой является более стабильной конфигурацией вы-

деления и роста, будучи двумерно протяженной пластиной с четкой межфазной границей, для которой минимальна энергия упругих деформаций в объеме структуры и максимальна энергия поверхностного натяжения. В конкуренции между энергией поверхностного натяжения, минимальной для близких к равноосным формам каркасных силикатов, и энергией упругих деформаций тонких и протяженных пластин след в процессе фазообразования преимущество остается за пластинами.

Несомненно, что зарождение и развитие слоистой структуры является важным фактором в познании кристаллохимических закономерностей фазообразования. Есть все основания полагать, что именно в слое воплощен "компромисс" между показанными выше альтернативными движущими силами гипергенеза и метagenеза, конкурирующими в стремлении создать энергетически оптимальную когерентную форму минерала в завершение гипергенного этапа минералообразования, которая обуславливает в осадке разнообразие гетерогенных структурных модификаций минералов метаморфических пород.

1. Шаркина Э.В., Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г. О субмикроскопической структуре минералов. - Минер. журн., 1980, № 2, с. 44-52.
2. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. - М.: Физматгиз, 1968. - 380 с.
3. Соколова М.Ф. Об оптимальных условиях регистрации глинистых минералов. - В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М.: Недра, 1978, с. 28-39.
4. Mitra S.B. Structure defects in kaolinite. - Z. Kristallogr., 1964, 119, N 3, p. 161-175.
5. Рентгеновское изучение особенностей тонкой структуры кристаллов природных и модифицированных каолинитов / Ю.Г. Федоренко, Е.Г. Куковский, В.М. Кадошников, Э.В. Шаркина. - В кн.: Кристаллохимия и структурные особенности минералов. Л.: Наука, 1976, с. 71-74.
6. Финько В.И., Самогин Н.Д., Чекин С.С. Преобразование микролина в каолинит при выветривании. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 7, с. 108-119.
7. Кривоконев Г.К. Анализ методик рентгенографического определения структурного состояния щелочных полевых шпатов. - В кн.: Рентгенография минерального сырья и реальное строение минералов. М.: ВИМС, 1978, с. 61-75.
8. Федоренко Ю.Г., Кадошников В.М., Куковский Е.Г. Особенности субмикроскопической структуры каолинитов с различной упорядоченностью кристаллической структуры. - Конституция и свойства минералов, 1975, вып. 9, с. 13-19.
9. Русько Ю.А. Каолинизация и каолины Украинского щита. - Киев: Наук. думка, 1976. - 160 с.
10. Lange P. Rasterelektronmikroskopische Untersuchungen an verwitterten Gesteinen und Kaolinen. - Schriftenr. geol. Wiss., 1978, N 11, S. 149-164.
11. Каменцев И.Е., Сметаникова О.Г. Определение  $AZ - S_2$ -упорядоченности и состава в зональных монокристаллах  $K - Na$  полевых шпатов. - В кн.: Кристаллохимия и структурная минералогия. Л.: Наука, 1979, с. 42-48.
12. Грицаенко Г.С., Самогин Н.Д. Изучение микрофотографии поверхности сколов минералов методом декорирования. - В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966, с. 194-206.
13. К декорированию слюды / В.И. Трофимов, Э.И. Евко, А.Е. Чалых, В.М. Лукьянович. - Физика твердого тела, 1970, 12, вып. 2, с. 673.
14. Чернов А.А. Слоисто-спиральный рост кристаллов. - Успехи физ. наук, 1961, 73, вып. 2, с. 277-332.

15. Грипаенко Г.С., Самогоян Н.Д. Метод декорирования и его применение к изучению минералов. - В кн.: Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969, с. 168-202.

16. Чекин С.С., Самогоян Н.Д. О механизме роста кристаллов каолинита в породах выветривания. - В кн.: Проблемы теории образования коры выветривания и экзогенные месторождения. М.: Наука, 1980, с. 201-207.

17. Чекин С.С., Самогоян Н.Д., Финько В.И. Рост кристаллов каолинита при выветривании мусковита. - Изв. АН СССР, 1977. Сер. геол., № 11, с. 74-85.

18. Русско Ю.А., Иванов Ю.К. Электронно-микроскопическое исследование мусковита на ранней стадии выветривания. - Конституция и свойства минералов, 1975, вып. 9, с. 38-43.

19. Багли Г. Рост кристаллов. - М.: Изд-во иностр. лит., 1954. - 176 с.

20. Шаркина Э.В. Строение и свойства органомолекулярных соединений. - Киев: Наук. думка, 1976. - 90 с.

21. Wiewiorsa A., Brindley G.W. Potassium acetate intercalation in Kaolinite. - In: Intern. Clay conf. Tokio: Perg. Press, 1969, p. 723-727.

22. Mitre S.W., Bettecherjee S. X-ray diffraction studies on the transformation of Kaolinite into metakaolin. - Amer. Miner., 1969, 54, N 9/10, p. 1409-1418.

23. Русско Ю.А. Структурная упорядоченность и физико-химические свойства каолинитов. - Конституция и свойства минералов, 1975, вып. 9, с. 20-25.

24. Noble F.R. A study of disorder in kaolinite. - Clay Miner., 1971, 9, N 1, p. 71-81.

25. Plenson A., Tchouber C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction. I. Principle of calculation of the diffraction phenomenon. - Clays and Clay Miner., 1977, 25, p. 430-435.

26. Plenson A., Tchouber C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction. II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. - Clays and Clay Miner., 1977, 25, p. 436-450.

27. Федоренко Ю.Г., Кадомников В.М., Рахмангулова Д.З. Изменение дисперсности и степени совершенства каолинитов при механической обработке. - Конституция и свойства минералов, 1972, вып. 6, с. 141-144.

28. Созин Ю.И., Кричкова А.Р., Черепнина Е.С. Методика исследования тонкой кристаллической структуры по интегральной ширине дифракционных линий. - Аппаратура и методы рентген. анализа, 1971, вып. 8, с. 44-51.

29. Horowitz H., Metzger C. A new analysis of thermogravimetric traces. - Anal. Chem., 1963, 35, N 10, p. 1468-1471.

30. Топор Н.Д. Изучение кинетики реакций термического разложения минералов методом полученных кривых потери веса. - Вест. Моск. ун-та. Сер. геол., 1967, № 1, с. 84-95.

31. Кусков О.П., Хитаров Н.И. Определение некоторых термодинамических констант каолинита и кинетических параметров реакций его дегидратации. - Геохимия, 1969, № 12, с. 1501-1506.

32. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальные исследования влияния стрессового и гидростатического давления при различных температурах на кристаллическую структуру каолинита. - В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966, с. 123-129.

33. Янг Д. Кинетика разложения твердых веществ. - М.: Мир, 1969. - 263 с.

34. Дриц В.А. Природа нарушений в структурах некоторых слоистых силикатов. - Рентгенография минер. сырья, 1966, вып. 5, с. 94-105.

35. Болдырев В.В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. - Томск: Изд-во Том. ун-та, 1963. - 246 с.

36. Keller W.D., Naenni R.P. Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites. - Clays and Clay Miner., 1978, 26, N 6, p. 384-396.

37. Пилоян Г.О., Вальяшкина Е.П. Термический анализ минералов из группы каолинита и галлуазита. - В кн.: Термоаналитические исследования в современной минералогии. М.: Наука, 1970, с. 131-206.

38. Уэндландт У. Термические методы анализа. - М.: Мир, 1978. - 526 с.

39. Топор Н.Д., Цой Г.К., Санникова А.И. Количественное определение теплот фазовых превращений минералов на дериватографе. Калориметрическая калорировка кривой ДТА. - Вест. Моск. ун-та. Сер. геол., 1976, № 5, с. 51-60.

40. Пилоян Г.О., Кулинов И.Б. К вопросу о температуре начала термического эффекта. - В кн.: Термический анализ минералов. М.: Наука, 1978, с. 73-84.

41. Золотовский Б.П., Шкарин А.В., Криворучко О.П. и др. Влияние ОКР гидраргиллита на его термическое разложение и фазовый состав оксидов алюминия. - В кн.: Тез. VIII Всесоюз. конф. по ТА. Куйбышев: Б.и., 1982, с. 76-77.

42. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. - М.: Изд-во иностр. лит., 1956. - 726 с.

43. Матушек И. Ультразвуковая техника. - М.: Металлургиздат, 1962. - 511 с.

44. Ультразвуковая обработка дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Крутицкий, С.П. Ничипоренко, В.В. Сидуров, В.В. Минченко. - Киев: Наук. думка, 1971. - 198 с.

45. Педро Ж. Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. - М.: Мир, 1971. - 251 с.

46. Экспериментальные исследования растворимости алкисиликатов в условиях гипергенеза: Устойчивость слоистых и каркасных алюмосиликатов / Э.Б. Куркина, В.М. Кадомников, А.Б. Островская и др. - Минерал. журн., 1980, № 6, с. 14-20.

47. Куркина Э.В. Экспериментальные исследования разложения слоистых силикатов в модели гипергенеза. - В кн.: Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев: Наук. думка, 1979, с. 139-144.

48. Holdren G.R., Berner R.A. Mechanism of feldspar weathering. - I - Experimental studies. - Geochim. et cosmochim. acta, 1979, 43, p. 1161-1171.

49. Козлова О.Г. Рост кристаллов. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. - 239 с.

50. Куковский Е.Г. Роль поверхностных явлений в структурных преобразованиях минералов. - Конституция и свойства минералов, 1975, вып. 9, с. 26-29.

51. Petrović R. Rate control in dissolution of alkali feldspar. I - Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. - Geochim. et cosmochim. acta, 1976, 40, p. 537-548.

52. Holdren G.R., Berner R.A. Mechanism of feldspar weathering. II - Observation of feldspar from soils. - Geochim. et cosmochim. acta, 1979, 43, N 8, p. 1173-1186.

53. Furusawa G.T., McCoskey B.F., King G.J. Calorimetric properties of Benzoic Acid from 0 to 410 K. - J. Res. Nat. Bur. Stand., 1951, 47, N 4, p. 256-261.



54. Склянкин А.А., Стрелков П.Г. О воспроизводимости и точности современных численных значений энтропии и энтальпии конденсированных фаз при стандартной температуре. - Прикладная механика и теор. физика, 1960, № 2, с. 110-115.

55. Точная калориметрия при низких температурах / Н.П.Рыбкин, Н.П.Орлова, А.К.Баранки и др. - Измер. техника, 1974, № 7, с.29-32.

56. Куковский Е.Г. Условия структурных преобразований алмосиликатов и силикатов в осалочных комплексах. - В кн.: Минералогия осадочных образований. Киев: Наук. думка, 1974, вып. I, с.15-21.

57. Котов Н.В., Шитов В.А. Некоторые аспекты формирования силикатов при фазовых и структурных преобразованиях диоктаэдрического монтмориллонита под давлением. - Вест. Ленингр. ун-та, 1971, № 12, с. 34-47.

58. Жариков В.А., Иванов И.П., Фонарев В.И. Минеральные равновесия в системе  $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ . - М.: Наука, 1972. - 160 с.

59. О природе х-андалузита Г.Т.Остапенко, Л.И.Горогошкая, С.Б.Степченко. - Минер. журн., 1982, 4, № 2, с. 3-13.

60. Остапенко Г.Т., Тимошкова Л.П., Горогошкая Л.И. Фазовые равновесия в системе  $SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$  в интервале температур 400 - 700 °C и давлений паров воды  $0 \leq P \leq 1100$  бар. - Геохимия, 1978, № 2, с. 248-258.

61. Куковский Е.Г. Превращения слоистых силикатов. - Киев: Наук. думка, 1973. - 101 с.

62. Куковский Е.Г. Устойчивость породообразующих алмосиликатов и силикатов в свете беловского принципа их строения. - Минер. журн., 1981, 3, № 6, с. 89-93.

63. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. - М.: Недра, 1977. - 344 с.

64. Kukovkii E.G. Alteration processes in clay minerals. - Clay Miner., 1969, 8, N 2, p. 234-237.

65. Робертсон Д., Паунд Г.М. Гетерогенное образование зародышей и рост пленок. - В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977, вып. I, с. 64-128.

66. Ройтбурд А.Л. Особенности развития фазовых превращений в кристаллах. - В кн.: Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975, с. 345-369.

67. Quantitative and Qualitative study of stacking faults in hydrazine treated kaolinites - relationship with infrared spectra/ J.Barriou, A.Plançon, M.J.Cruz, C.Tschubar. - Clays and Clay Miner., 1977, 25, N 6, p. 422-429.

68. Пластинина М.А., Куковский Е.Г. Степень совершенства структуры каолинитов по данным рентгенографии и ИК-спектроскопии. - Минерал. журн., 1979, 1, № 2, с. 67-75.

69. Пластинина М.А., Куковский Е.Г., Польшин Э.В. Параметры ИК-полос поглощения и структурные особенности каолинитов. - Докл. АН УССР. Сер. В, 1983, № 3.

70. Некоторые особенности проявления несовершенства каолинитов на их инфракрасных спектрах поглощения / М.А.Пластинина, Е.Г.Куковский, И.Г.Федоренко, В.М.Калошников. - Минерал. сб. Льв. ун-та, 1979, № 33, вып. I, с. 27-35.

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ПРЕВРАЩЕНИЯ СИЛИКАТОВ И АЛМОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ГИПЕРГЕНЕЗА . . . . .	6
Глава I. Начальные стадии выветривания породообразующих минералов . . . . .	6
Исследование субмикроскопической (тонкой) структуры минералов . . . . .	6
Тонкая структура полевых шпатов различной степени выветрелости . . . . .	10
Замещение мусковита каолинитом на начальных стадиях выветривания . . . . .	15
Тонкая структура каолинитов, заместивших слюду . . . . .	19
Тонкая структура органо-каолинитовых комплексов . . . . .	20
Тонкая структура каолинитов при термических превращениях . . . . .	28
Глава II. Экспериментальное изучение превращений минералов в модели гипергенеза . . . . .	39
Ультразвуковой электродиализ . . . . .	40
Обработка в экстракторах Сокслета . . . . .	44
Экспериментальная модель докембрийского выветривания . . . . .	51
ИК-спектроскопия конечного продукта выветривания - каолинита . . . . .	62
Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические характеристики минералов . . . . .	69
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ПРЕВРАЩЕНИЯ СИЛИКАТОВ И АЛМОСИЛИКАТОВ В МОДЕЛИ МЕТАГЕНЕЗА . . . . .	82
Глава I. Экспериментальная модель метагенеза . . . . .	82
Глава II. Автоклавная приставка к рентгеновскому дифрактометру . . . . .	84

Глава III. Превращения каолинитов в стационарных авто- клавах . . . . .	89
Глава IV. Превращения монтмориллонитов . . . . .	95
Глава V. Экспериментальные исследования контактных взаимодействий минералов гранита с продуктами выветривания . . . . .	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И СИЛИКАТОВ ПРИ ГИПЕРГЕНЕЗЕ И МЕТАГЕНЕЗЕ . . . . .	103
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	113

Евгений Георгиевич Куковский, Николай Прокофьевич Мовчан,  
Анна Борисовна Островская, Эмма Васильевна Шаркина,  
Марина Аркадьевна Пластинина, Анатолий Андреевич Шпигун,  
Юрий Григорьевич Федоренко, Борис Петрович Злобенко,  
Вадим Михайлович Кадошников, Валерий Егорович Ячменев,  
Элина Борисовна Куркина, Георгий Тихонович Остапенко,  
Дина Зигеевна Рахмангулова

#### СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Утверждено к печати ученым советом  
Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор С.А.Свердлова  
Оформление художника С.В.Назарова  
Художественный редактор И.П.Савицкая  
Технический редактор И.Ю.Алексашина  
Корректоры О.Е.Исарова, Н.В.Кудрявцева

Информ. бланк № 6232

---

Подп. в печ. 29.03.84. ВФ 26415. Формат 60x84/16. Бумага офс. № 1.  
Офс. печ. Усл. печ. л. 7,91. Усл. кр.-отт. 8,26. Уч.-изд. л. 7,96.  
Тираж 500 экз. Заказ 3-860. Цена 95 к.

---

Издательство "Наукова думка". 252601 Киев 4, ул. Репина, 3.  
Киевская книжная типография научной книги. 252004 Киев 4, ул. Ре-  
пина, 4.