

Р. Е. ГРИМ

МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИН

Перевод с английского

Б. Б. ЗВЯГИНА, И. В. МИХЕЕВОЙ,
В. И. МИХЕЕВА, Г. И. РАЗБЕГАЕВОЙ
и Т. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКОЙ

Под редакцией и с предисловием

В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКОГО

И * Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва—1956

CLAY MINERALOGY

RALPH E. GRIM

Research professor of geology
University of Illinois

Mc GRAW-HILL SERIES IN GEOLOGY
NEW YORK—LONDON—TORONTO

1953

ПРЕДИСЛОВИЕ

Минералогия глин — один из самых новых разделов современной минералогии, значение которого определяется как повсеместным распространением глин в природе (осадочные горные породы, почвы, грунты), так и их большим промышленным значением. Общеизвестно, что для правильного использования различных типов глин в промышленности, для оценки качества глинистых грунтов в гидротехнических сооружениях и для других целей необходимо изучение минерального состава и выявление зависимости между составом, структурой и свойствами глинистых минералов.)

Благодаря дисперсности глинистых частиц, изучение их старыми и наиболее распространенными методами минералогического анализа не могло привести к сколько-нибудь удовлетворительным результатам. В разное время у нас и за рубежом предлагались различные специальные методы изучения минерального состава глин (оптические, термические, хроматические, химические и проч.). Однако вопрос о минеральном составе глин мог быть решен с достаточной точностью и полнотой только сравнительно недавно благодаря применению современных методов структурного исследования тонкодисперсных глинистых материалов. Особенно значительными оказались данные, полученные при использовании рентгеновских лучей. В результате появилась возможность определить точный количественный минеральный состав глин и тонкодисперсных фракций осадочных пород, изучить их кристаллохимическую и морфологическую характеристики. При этом выявились неизвестные ранее особенности кристаллического строения отдельных глинистых минералов, на основе чего удалось по-новому подойти к решению вопроса о минеральных видах и разновидностях глинистых минералов, об их кристаллохимической классификации, о структурных формулах глинистых минералов и о изоморфизме среди них. Были выявлены своеобразные случаи образования смешанно-слоистых структур, которые, наряду с изоморфизмом, приводят к значительному усложнению состава глинистых минералов. При выявлении кристаллохимической конституции, состава и строения минералов глин наиболее успешными оказываются комплексные

исследования, а также рентгеновское исследование образцов, нагретых до определенной температуры или обработанных органическими веществами и кислотами.

Новые методы исследования минералов глин используются пока еще недостаточно широко. В значительной мере это связано с тем обстоятельством, что до последнего времени в печати отсутствовали сводные работы по минералогии глин, обобщающие современные кристаллохимические данные и дающие представление о современных методах исследования.

Книга известного американского специалиста в области минералогии глин профессора Иллинойского университета Ральфа Грима «Минералогия глин», выпущенная в свет в США во второй половине 1953 г., представляет, в связи с этим, существенный интерес. В ней читатель найдет первый вполне современный и полный обзор вопросов, связанных с минералогией глин, составленный с учетом тех сведений по структуре и конституции минералов глин, которые получены за последнее время главным образом благодаря применению методов рентгено-структурного анализа. В этой книге собраны разносторонние сведения о минералах глин, об их химической конституции, кристаллохимическом строении, морфологии, физико-химических свойствах и условиях образования в природе и в лаборатории. В книге в полной мере нашло отражение то переломное состояние, в котором находится в настоящее время этот раздел минералогии в связи с его перестройкой на основе новых данных, получаемых при рентгено-структурных, электронографических, электрономикроскопических и других физико-химических методах исследования глин. В связи с этим в отдельных местах книги встречаются противоречащие друг другу сведения о некоторых минералах, а отдельные вопросы рассматриваются еще без учета новых кристаллохимических данных.

Автор данной книги, Р. Е. Грим, особенно широко известен в связи с его классическими исследованиями слюд и гидрослюд в осадочных породах, которые им были начаты совместно с Бреем и Брэдли в 1937 г. Он первый доказал широкое распространение гидрослюд в наиболее тонкозернистых фракциях некоторых глин и предложил для таких гидрослюд особое наименование — иллит. Позднее он внес много нового в интерпретацию данных термического исследования глин для целей их минерального анализа и установления кристаллохимической роли воды, а также занимался изучением адсорбционных свойств глинистых минералов и реакций глинистых минералов с органическими веществами. Понятно, что сводная работа Р. Е. Грима «Минералогия глин» в большой степени отражает взгляды ее автора и содержит наиболее полное изложение результатов его работ. В то же время автор мастерски свел воедино многочисленные данные по мине-

ралогии глин, собранные обширным кругом исследователей. Получилась сводка, в которой читатель найдет данные по кристаллохимии, физической химии, геологии, морфологии и физическим свойствам минералов глин.

Следует отметить, что Ральф Грим ссылается в своем обзоре только на отдельные, в основном старые, работы русских исследователей глин. В связи с этим некоторые места книги имеют существенные пробелы, так как в них не нашли отражения крупные достижения, имеющиеся в ряде работ советских исследователей. В частности, это относится к данным, полученным в результате применения методов окрашивания для целей диагностики минералов глин, к данным структурных рентгеновских электронографических исследований глинистых минералов, а также к ряду других исследований¹.

Несмотря на эти недочеты, книга Ральфа Грима несомненно может рассматриваться как крупный вклад в разработку научных основ минералогии глин. Она, бесспорно, представит большой интерес для широкого круга минералогов, геологов, геохимиков, кристаллохимиков, литологов, петрографов-осадочников, грунтоведов и почвоведов, изучающих глины, почвы и осадочные горные породы. Книга написана простым и понятным языком, и ее в равной степени можно рекомендовать как специалистам, так и студентам старших курсов.

При редактировании перевода мы старались сохранить стиль изложения автора. Списки литературы по возможности дополнены только новыми иностранными работами, появившимися после выхода в свет данной книги. Для советского читателя в примечаниях отмечены лишь отдельные работы наших отечественных исследователей. Редактор не считал возможным вносить изменения в номенклатуру и терминологию американского автора, хотя в некоторых случаях она не вполне соответствует тому, что общепринято у нас. Так, например, введенный Гримом в 1937 г. термин «иллит» здесь рассматривается как синоним гидрослюд, а не как определенная их разновидность гидромусковитового состава; бейделлит рассматривается не как минеральный вид, а как тип породы или даже, точнее, как тип глинистого материала, имеющего определенные технические качества. В ряде случаев автор вводит ряд новых терминов, которые в нашей лите-

¹ В обширной монографии Ф. В. Чухрова «Коллоиды в земной коре» (Издательство АН СССР, М., 1955 г.) читатель найдет подробный обзор по минералогии глин, при составлении которого использована основная русская и иностранная литература. К этой книге, в частности, отсылаем читателя за библиографическими справками о русских работах по минералогии глин, указания на которые часто отсутствуют в работе Грима. — *Прим. ред.*

ратуре еще не вошли в обиход. При переводе приходилось изыскивать наиболее приемлемые эквиваленты, и возможно, что в некоторых случаях эта новая терминология может быть несколько улучшена.

Перевод предисловия автора, 1, 2, 3, 9 и 12-й глав выполнен Т. А. Франк-Каменецкой при участии П. Н. Воронцова-Вельяминова и О. Ф. Безрукова, главы 4, 5 и 6 переведены Б. Б. Звягиным, главы 7 и 8 — В. И. Михеевым, главы 10, 11 — И. В. Михеевой, главы 13 и 14 — Г. И. Разбегаевой. При редактировании главы 9-й существенное содействие оказала В. П. Иванова.

В. А. Франк-Каменецкий.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

В настоящей книге автор обобщил все имеющиеся данные о структуре, составе, свойствах, распространении и происхождении глинистых минералов. Рассматриваются условия образования глинистых минералов, а также характер распространения их в породах различного литологического типа и возраста. Делается попытка проанализировать характер среды, в которой образуются те или иные группы глинистых минералов, и условия, при которых они стабильны. Из-за недостатка имеющихся данных общие выводы часто являются предварительными. Дальнейшие исследования должны показать, какие из этих выводов необходимо подвергнуть значительному пересмотру.

Минералы из группы гидроокислов железа и алюминия, встречающиеся в некоторых глинах, здесь не описываются, так как их структуре, свойствам, распространению и происхождению посвящены специальные монографии.

Рассматриваются специфические свойства отдельных глинистых минералов. Характерные черты глинистых материалов как горных пород приводятся в тех случаях, когда они связаны со специфическими особенностями самих минералов. Например, при обсуждении вопроса об изменениях, происходящих в отдельных глинистых минералах при нагревании, попутно описываются огнеупорные свойства различных глин. Однако огнеупорные свойства глин, не зависящие от состава глинистых минералов, не рассматриваются.

Глинистые минералы являются главными факторами, обуславливающими такие свойства глинистых материалов как горных пород, как пластичность, прочность, активность и т. д. На эти свойства влияют и другие факторы, должное освещение которых требует использования большого количества дополнительного материала, а описание их — еще одного тома такого же объема, как этот.

В книге кратко дается история развития представлений о составе глинистых минералов и освещается современный взгляд на этот вопрос, что необходимо для лучшего понимания природы самих глинистых минералов.

Изучением глинистых материалов наука занималась на протяжении многих лет, но только за последние 30 лет эти

исследования приобрели широкий размах. Причина столь сильно возросшего интереса к глинам была двоякой. Во-первых, изучение исключительно малых глинистых частиц стало доступно благодаря новому методу исследования — рентгеновскому диффракционному анализу. Во-вторых, более всесторонне была оценена экономическая важность глинистых материалов. Можно было бы привести длинный перечень важнейших областей, где практически используются данные, полученные при изучении глинистых минералов. Ниже мы приведем лишь отдельные примеры, чтобы показать прикладное значение минералогии глин.

Так, в керамической промышленности для производства огнеупорного кирпича могут быть использованы только глины особого минерального состава, выдерживающие высокую температуру. Изучение изменений, происходящих при нагревании глинистых минералов до высоких температур, позволило понять процессы, происходящие при обжиге глинистых продуктов. Благодаря этим новым данным было улучшено качество керамических изделий, а также сокращено время обжига.

В нефтяной промышленности определенные виды бентонитовых глин являются неотъемлемой частью глинистых растворов, применяемых при бурении нефтяных скважин, а также служат основой для многих катализаторов, употребляемых при очистке нефтяных продуктов. Bentonиты, используемые в каждом отдельном случае, изучались и продолжают изучаться в настоящее время. Результаты этих работ оказали существенную помощь в практике бурения и при очистке нефти; они содействовали развитию поисковых работ для выявления соответствующих запасов различных видов бентонитов.

Самой важной областью применения некоторых типов каолиновых глин является бумажная промышленность, где они используются как наполнители и как кроющие материалы. Исследования структуры и свойств каолинита позволили предъявить новые требования к качеству глин, добываемых для бумажной промышленности; в связи с этим удалось улучшить такие свойства бумаги, как способность впитывать чернила, скорость высыхания и т. д.

В инженерной геологии часто приходится сталкиваться со строительством сооружений в глинистых породах (строительство туннелей) или на глинистом основании (закладка зданий и пр.). Глинистые материалы необходимы при сооружении полотна шоссе с дорогами и земляных дамб. На основании данных лабораторного исследования материала инженер разрабатывает проект строительства и при этом часто предсказывает, как будет реагировать почвенный материал на изменение различных условий (например, уровня грунтовых вод, в связи с чем в глинах происходит изменение содержания обменных оснований и т. д.).

Еще многое предстоит сделать в этой области, но уже сейчас данные исследований глинистых минералов могут помочь инженеру-строителю в тех случаях, когда заключения о характере материала, сделанные на основании только общих испытаний, могут ввести в заблуждение.

В области сельского хозяйства обработка почвы, количество содержащихся в ней питательных веществ, возможность ее удобрения в большой степени зависят от состава находящихся в почве глинистых минералов. Понятно поэтому, почему именно почвоведы одни из первых начали исследовать глинистые минералы.

Геологи заинтересованы в изучении глинистых минералов по многим причинам, но две из них являются особенно важными. Во-первых, состав глинистых минералов в осадочных породах может помочь разгадать условия, при которых последние отлагались. Во-вторых, глинистые минералы играли, повидимому, важную роль при образовании нефти, являясь катализаторами при превращении первоначально захороненных органических остатков в углеводороды. Поэтому они могут служить важным критерием при поисках нефти, так как дают сведения о происхождении нефти.

Автор приносит благодарность всем лицам, которые предоставили ему иллюстративный материал, а также некоторые данные, использованные в настоящей книге.

Проф. Т. А. Бейтс из Пенсильванского государственного колледжа любезно передал электронные микрофотографии для настоящей работы. Проф. Р. Ф. Керр из Колумбийского университета и Американский нефтяной институт предоставили автору некоторые микрофотографии и другие данные из отчетов, связанных с проектом 49. Проф. Бриндли и Минералогическое общество Великобритании разрешили использовать данные недавно опубликованной монографии «Рентгеновские методы определения минералов глин»¹, а д-р Хендрикс — его схему изображения строения минералов глин.

Автор выражает глубокую признательность доктору В. Ф. Брэдли (Иллинойское геологическое управление), с которым его связывает двадцатилетняя совместная работа по исследованию глинистых минералов. Многие вопросы, освещенные в этой книге, неоднократно обсуждались автором совместно с доктором Брэдли. Изучение глинистых минералов начато автором в стенах Иллинойского геологического управления и продолжалось там непрерывно в течение двадцати лет.

Большие трудности автор испытывал при внесении в книгу данных по рентгеновскому дифракционному анализу, так как

¹ См. русский перевод этой работы, Издательство иностранной литературы, 1955. — *Прим. ред.*

они были получены в двух системах единиц — ангстремах и килоиксах (*кХ*). Не представлялось возможным перевести эти данные в единую систему, поэтому в книге встречаются обе системы единиц. Как правило, данные рентгеновского диффракционного анализа приведены в килоиксах, а размеры решеток, ионов и т. д. — в ангстремах. Этот вопрос детально обсуждается на стр. 110, где приводится коэффициент перевода одних единиц в другие. Как там показано, разница между двумя рассматриваемыми единицами очень невелика, и фактически для большинства данных по глинистым минералам их можно считать эквивалентными.

Урбана, штат Иллинойс,
апрель 1953 года.

Ральф Е. Грим.

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термин «глина» употребляется как название породы, а также для обозначения пород, имеющих определенный размер частиц. Точно определить значение термина глина, употребляемого как название породы, весьма трудно, поскольку материалы, которые могут быть названы глинами, чрезвычайно разнообразны. В общем под глиной подразумевают природный землистый, тонкозернистый материал, который при смешении с ограниченным количеством воды обнаруживает пластичность. Пластичность — свойство влажного минерала подвергаться деформации под воздействием давления и сохранять деформированный облик после устранения этого давления. Химический анализ глин показывает, что они неизменно содержат кремний, алюминий и воду, а также часто значительное количество железа, щелочных и щелочноземельных металлов.

Трудность заключается в том, что некоторые материалы, называемые глинами, не обладают всеми вышеизложенными особенностями. Так, например, *флинтклей* (кремнистая огнеупорная глина) при смешении с водой фактически не проявляет пластичности, но в то же время имеет другие характерные признаки глины.

Термин «глина» не имеет определенного генетического значения и употребляется для обозначения как продуктов выветривания, так и продуктов, образовавшихся гидротермальным путем или отлагавшихся в виде осадков. !

Касаясь существа термина «глина», применяемого при определении размеров частиц, необходимо отметить, что в этом случае под глиной следует подразумевать фракцию, состоящую из мельчайших частичек. Максимальная величина, которой могут достигать глинистые частицы, определяется различно в различных отраслях науки. Геологи обычно следуют определением школы Вентворта [1] и называют глиной материал, состоящий из частиц, не превышающих по размеру 4 μ . Почвоведы верхним пределом размера глинистых частиц считают 2 μ . Резкой границы между размерами глинистых частиц и частиц неглинистых минералов в глинистых отложениях провести нельзя. Однако

большое число анализов показало, что глинистые минералы имеют общую тенденцию концентрироваться в виде частиц, не превышающих по размеру 2 μ ; если же и встречаются глины, состоящие из более крупных частиц глинистых минералов, то эти частицы под действием воды легко разрушаются до указанных выше размеров.

(Анализы показали, что неглинистые минералы редко встречаются в глинах в виде частиц, меньших 1—2 μ . Величина 2 μ наиболее удобна для разделения природных глинистых материалов на глинистые и неглинистые компоненты, поэтому есть основание рассматривать эту величину как верхний предел размера глинистых частиц.)

(Содержание глинистых частиц в различных глинах колеблется в значительных пределах, а в связи с этим колеблются и относительные количества глинистых и неглинистых минералов.) Автору неизвестны глины, которые не содержали бы некоторого количества более крупнозернистых минералов, хотя содержание последних в гидротермальных глинах иногда чрезвычайно мало (менее 5%).

(Глинами часто называют также материалы, в которых глинистые частицы и глинистые минералы составляют значительно меньше половины общего состава материала. В таких материалах неглинистые минералы обычно не намного превышают по размерам своих частиц верхний предел для глинистых частиц (2 μ). Вообще тонкозернистые материалы называют глинами постольку, поскольку они обладают ясно выраженной пластичностью в отличие от песка и ила и содержат незначительное количество более грубозернистого материала. Если же произведен механический анализ, то термин «глина» сохраняется для тех материалов, в которых преобладают глинистые частицы. Однако следует иметь в виду, что чаще всего названия материалам давались и даются на основании их внешнего вида и основных особенностей (например, пластичности).)

Сланец — тонкозернистая землстая осадочная порода с отчетливо выраженной сланцеватостью и слоистостью. Сланцеватость обуславливается субпараллельным расположением чешуйчатых или вытянутых частиц или чередованием горизонтов различного состава. Слоистость параллельна залеганию и не обусловлена последующим действием метаморфизма. Состав глины и сланцев примерно одинаков. Однако изредка некоторые природные материалы называют сланцами, почти не принимая во внимание их состав. Так, например, сланцами иногда называют тонкослоистые породы, состоящие в основном из кварца или карбоната или того и другого вместе и содержащие незначительное количество глинистых минералов. Сланцы иногда обладают большей уплотненностью и твердостью, чем глины. Термин «сла-

нец» часто применяют для любой уплотненной и твердой глинистой породы независимо от наличия слоистости.

Аргиллит — тонкозернистый глинистый материал, массивный и до некоторой степени уплотненный и твердый. От сланца он отличается своей сравнительно большей плотностью, а не слоистостью, а от глины — большей твердостью.

Термин «почва» имеет весьма различные значения при употреблении его в геологии, агрономии или в инженерно-строительном деле.

Для геолога почва — это выветрелый реголит на поверхности земли, который поддерживает рост растений. Обычно под этим термином подразумевают рыхлый, глиноподобный материал с некоторым содержанием органических веществ. Для агронома почва — любой рыхлый реголит на поверхности земли; такие особенности почвы, как выветрелость и способность поддерживать рост растений, при этом не учитываются; так, например, почвой агроном может называть гравий. По представлениям агронома, почва состоит из ряда горизонтов и ее особенности совершенно не зависят от подстилающих материнских пород. Инженер-строитель стремится разделить материал, находящийся на поверхности земли, на две категории: 1) породы и 2) почвы. Порода определяется как нечто твердое и уплотненное. Почва, согласно Терцаги и Пеку [2], «есть естественный агрегат минеральных зерен, которые могут быть разделены всего лишь взбалтыванием в воде». По сути дела, для инженера почвой является любой рыхлый материал на поверхности земли независимо от размера его частиц, состава, содержания в нем органического вещества, степени выветрелости. Так, по представлениям инженера, почва может распространяться на любую глубину, поскольку она представляет достаточно рыхлый материал. Сланец в понимании инженера тождественен почве с той лишь разницей, что этот термин обозначает материал несколько более твердый и определенно глинистого состава. Термин «глина» определяет для инженера в основном величину частиц.

Автор употребляет выражение *глинистый материал* для обозначения любого тонкозернистого естественного землистого глиноподобного материала. Глинистые материалы включают глины, сланцы и аргиллиты в геологическом понимании, а также почвы в тех случаях, когда они глиноподобны и в достаточном количестве содержат глинистые частицы.

Мы не пытаемся характеризовать здесь сравнительно незначительные типы глиноподобных материалов (таких, как суглинки и гумбо), обладающих некоторыми специфическими свойствами. Описание таких материалов можно найти в учебниках почвоведения и осадочной петрографии.

ФАКТОРЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрим ряд факторов, обуславливающих свойства глинистых материалов, а также основные особенности, которые должны учитываться при их полной характеристике.

Состав глинистых минералов в глинах. Сюда входит идентификация глинистых минералов и определение их относительного содержания в глине. При этом необходимо учитывать не только основные компоненты глины, но все глинистые минералы, присутствующие в глинах даже в незначительных количествах, так как они могут оказывать существенное влияние на характерные свойства глинистых материалов. Поэтому недостаточно было бы ограничиться рассмотрением только преобладающих компонентов. Так, глина, содержащая незначительное количество монтмориллонита (5% \pm), существенно отличается от глины того же состава, но не содержащей монтмориллонита. Для полного определения глинистых материалов часто необходимо выделить концентрат минералов, находящихся в малых количествах; это позволяет получить надежные аналитические данные. Такой концентрат легко может быть получен, ибо глинистые минералы обычно встречаются (или легко распадаются в воде) в виде частиц различного размера. Глинистые минералы должны определяться в их естественном состоянии. Так, например, необходимо заботиться, чтобы анализ правильно отражал естественное состояние гидратации минерала и содержание в нем обменных ионов. Глины, состоящие из галлуазита, обладают совершенно различными физическими свойствами в зависимости от того, содержит ли минерал $4\text{H}_2\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$ или находится в промежуточном состоянии гидратации. Свойства монтмориллонитовых глин зависят в значительной степени от наличия в них в качестве обменных катионов Na^+ или Ca^{++} .

Для полного определения глинистых минералов глин, содержащих значительное количество неглинистых веществ, последние необходимо предварительно удалить [3]. Обычно для этого требуется механическое разделение частиц по размерам. Иногда, как при наличии окрашенных окислов или гидроокислов железа, исключительно тонкозернистого карбоната, органических красителей, применяются и другие методы разделения. При этом необходимо соблюдать должную осторожность, чтобы избежать заметного изменения самих глинистых минералов. Например, использование даже очень разбавленной соляной кислоты для удаления железа или карбоната может привести к растворению некоторых глинистых минералов (см. гл. 12). Для удаления окислов или гидроокислов железа успешно применяются

недавно предложенные биологические методы [4]. Сильные окислители, используемые для удаления органического вещества, могут в значительной степени изменять глинистые минералы.

Состав неглинистых минералов. Сюда входит идентификация неглинистых минералов, определение их относительного содержания и распределения по размерам частиц в каждом отдельном образце. Кальцит, доломит, крупные чешуйки слюды, пирит, полевой шпат, гидраргиллит и другие минералы встречаются в некоторых глинистых материалах в большом количестве. Разумеется, затруднительно, а иногда и невозможно при производстве исследований глинистых материалов получить полные данные о неглинистых минералах. При этом необходимо учитывать, какая проблема стоит перед нами и какую цель ставит перед собой исследование. Часто следует определять лишь наиболее распространенные неглинистые минералы, их тип и распределение по размеру частиц. Так, тяжелые минералы не всегда влияют на физические свойства глины, но они могут быть важны для выявления условий ее образования. Например, по характеру тяжелых минералов можно заключить, что глина является продуктом изменения вулканического пепла. Изучение почвы с точки зрения ее механических свойств требует весьма детального расчленения образца по размеру частиц; присутствие некоторых типов иловатых частиц может придавать материалу специфические физические свойства, имеющие большое значение при инженерных работах. Степень тщательности исследования глинистых материалов во многом зависит от цели исследования; необходимо, чтобы получались сравнимые результаты при исследовании разных образцов. Слепое использование одних и тех же методов исследования при решении различных проблем не может дать необходимых результатов и приведет лишь к бесполезной трате времени и сил.

Неглинистые минералы, встречающиеся в глинистых материалах, имеют общую тенденцию концентрироваться в виде частиц, превышающих по размеру 2μ . Однако имеются материалы, в которых эти минералы гораздо более мелкозернисты. Например, в некоторых бентонитах Вайоминга [5, 6] наблюдается значительное количество кристобалита в виде частиц, имеющих размер значительно меньше 1μ и находящихся в тесной смеси с частицами монтмориллонита. Многие глинистые материалы содержат исключительно тонкозернистые окислы или гидрокислы железа, которые играют роль красителей.

Определение более грубозернистых неглинистых минералов можно производить при помощи поляризованного микроскопа; исключительно мелкозернистые частицы требуют использования рентгеновских лучей. Ни один из этих методов не дает точных

количественных результатов. При определении небольшого количества сильно тонкозернистого кремнезема наивысшая точность, которую дает рентгеновский дифракционный анализ, составляет $\pm 2\%$; при значительном количестве кремнезема точность несколько меньше ($\pm 4\%$). Были предприняты многочисленные попытки [7, 8] химическим путем определять количество неглинистых минералов, например количество свободного и связанного кремнезема. К сожалению, применяющийся при этом метод, основанный на различной растворимости составных компонентов, осложняется благодаря колебаниям растворимости в зависимости от размера частиц, что приводит к сомнительным результатам. Благодаря отсутствию точных количественных методов определения неглинистых минералов часто невозможно получить исчерпывающие данные о химическом составе самих глинистых минералов в таких материалах [9].

Органический материал. Обычно органический материал встречается в глинах в двух формах: в виде рассеянных частиц древесины, вещества листьев, спор и т. д. или в виде органических молекул, адсорбированных на поверхности частиц глинистых минералов (см. гл. 10). Рассеянные частицы могут обладать любыми размерами — от больших фрагментов, легко заметных невооруженным глазом, до коллоидных частиц, которые в этом случае играют роль красителей.

Общее количество органического материала может быть легко определено доступными аналитическими методами. Эта величина может быть получена по разности между общей потерей в весе при прокаливании и потерей воды, серы и других неорганических летучих компонентов. Такие данные не вполне точны, но обычно нас удовлетворяют. Дифференциальный термический анализ дает возможность лишь грубого количественного определения органического материала. Тонкозернистые пигментирующие органические вещества придают глинистым материалам темносерый или черный цвет, но прямой зависимости между цветом и содержанием органического вещества не существует. В отдельных случаях очень небольшое количество органического вещества может придавать глине интенсивную окраску.

Определение типа органического материала является более трудной задачей [10]. Если рассеянные частицы сравнительно велики, они могут быть определены визуально или под микроскопом. Присутствие адсорбированных органических молекул устанавливается рентгеновским дифракционным анализом. Существующие методы обычно не дают возможности определять органические компоненты глин, присутствующие в виде очень малых частиц и в малых количествах как в рассеянном, так и в

адсорбированном состоянии. Для того чтобы разработать определенную методику такого анализа, необходимо основательно изучить органические вещества в глинистых материалах, применяя новейшие методы, в частности метод абсорбции в инфракрасных лучах.

Изучение органических веществ в глинистых минералах — проблема, достойная в силу своей значимости основательных исследований. Например, свойства глинистого материала часто зависят от содержания органических веществ; кроме того, характер взаимодействия глинистых минералов с органическим веществом позволяет выяснить природу ряда важных геологических процессов. В частности, такого рода исследования могли бы содействовать уяснению процессов образования нефти; глинистые минералы могут играть роль катализаторов, способствуя превращению первичного органического вещества в углеводороды [11].

Обменные ионы и растворимые соли. Некоторые глинистые материалы содержат растворимые в воде соли, которые были внесены в глину во время ее накопления или возникли позже в результате процессов выветривания или изменения (например, при образовании сульфата в результате окисления пирита). Обычно перед изучением других компонентов исследуемого глинистого материала необходимо удалить растворимые соли. Некоторые соли, вызывающие коагуляцию глины, вымывают до проведения механического анализа глины и ее фракционирования. Обычные растворимые в воде соли, встречающиеся в глинистых материалах, — это хлориды, сульфаты и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия и железа.

Способность к обмену ионами глинистых минералов и органических компонентов глин, а также относительное содержание находящихся в образце обменных ионов являются очень важными признаками глинистых материалов. Иногда бывает трудно провести границу между обменными ионами и ионами, присутствующими в виде сравнительно слабо растворимых соединений, так что определение ионообменных характеристик затруднено, если материал содержит заметное количество растворимых в воде солей (см. гл. 7).

Структура. Понятие структура включает такие вопросы, как распределение составляющих частиц по размерам, форма частиц, ориентировка частиц в пространстве и относительно друг друга и силы, связывающие частицы между собой.

Некоторые сведения о распределении частиц по размерам для наиболее грубозернистых материалов можно получить при микроскопическом исследовании. Более детальное изучение распределения в глине частиц по размерам ~~можно~~ быть проведено

путем просеивания материала через сита разных диаметров или путем осаждения в воде. Определение размеров тонкозернистых частиц обязательно требует применения методов осаждения; эти же методы применяются и для разделения образцов глины на фракции. Необходимо отметить, что методы осаждения характеризуют только степень, до которой расщеплены или расколоты зерна или агрегаты глинистых минералов в процессе производства лабораторного исследования, а не те размеры, которые свойственны природному материалу. Распределение по размеру частиц характеризует степень воздействия на образец при его взбалтывании в процессе производства анализа. Имеются образцы глин, минералы которых могут дать различное распределение по размерам частиц при сравнительно слабом изменении методики исследования. Вообще наиболее надежно могут быть определены путем механического анализа размеры частиц глинистых материалов, которые состоят из таких глинистых минералов, как монтмориллонит, вермикулит и аттапульгит-сепиолит; материалы, состоящие из других глинистых минералов, распределяются по размерам частиц менее надежно.

Химические реактивы применять не следует, так как использование их для размельчения глины часто изменяет состав обменных оснований в образце. В крайнем случае они должны использоваться с большой осторожностью только тогда, когда в образце будут определяться обменные ионы. Наиболее целесообразно определять обменные ионы сразу на свежем материале, так как смешение с водой или промывка последнего могут вызвать значительные изменения в составе ионов. Кроме того, обработка реактивами может привести к захвату конечными фракциями некоторого количества солей, что усложнит определение тех или иных глинистых минералов.

Обезвоживание тонкозернистых глинистых частиц часто вызывает переход минерала в новое состояние гидратации; если такая дегидратация будет полной, некоторые глинистые минералы могут оказаться невыявленными. Так, например, полностью обезвоженный монтмориллонит, из которого вся адсорбированная вода удалена, легко спутать с иллитом. Если определение глинистых минералов приходится производить во фракциях, то существенно, чтобы они были высушены на воздухе, а не в сушильном шкафу.

Очевидно, что механический анализ глинистых материалов затруднен, и следует проявлять осторожность при разработке надежного метода, лучше всего отвечающего данному материалу; получаемые результаты должны быть воспроизводимы и сравнимы друг с другом.

Форма наиболее дисперсных частиц выявляется при помощи электронного микроскопа. Такие исследования показали, что

чешуйчатые минералы обычно имеют шестиугольный контур; минералы галлуазитового ряда обладают формой вытянутых трубок; иллит, хлорит, вермикулит и большинство частиц монтмориллонитовых минералов имеют форму неправильных чешуек; некоторые монтмориллонитовые минералы, а также минералы ряда аттапульгита-сепиолита-пальгорскита имеют удлиненную или волокнистую форму зерен. Данные о размерах (толщине, площади поверхности) зерен глинистых минералов могут быть также получены по электронным снимкам. Для частиц каолинита отношение диаметра чешуйки к толщине оказывается равным 2—25 : 1, а для монтмориллонитов оно составляет 100—300 : 1. При облучении исследуемого образца электронным пучком в электронном микроскопе он значительно разогревается, в связи с чем необходимо учитывать, в какой степени получаемые результаты обусловлены нагреванием и связанной с ним вторичной дегидратации.

Для исследования более крупнозернистых частиц используется обычный поляризационный микроскоп. Нижним пределом размера частиц, которые возможно изучать микроскопическими методами, является величина около 5 μ .

Некоторые сведения относительно ориентировки исключительно мелких частиц могут быть получены путем изучения шлифов. В случае, если количество глинистых компонентов в образце незначительно, параллельная ориентировка частиц анизотропных глинистых минералов обнаруживается по одновременному погасанию и характеру двупреломления. Шлифы, изготовленные из глинистых материалов, имеют ряд особенностей. Толщина сечения во много раз превышает размеры самих зерен глинистых минералов, в связи с чем в шлифе многие частицы лежат одна на другой. Присутствие даже незначительных количеств органического вещества, или свободных окислов, или гидроокислов железа может маскировать отдельные компоненты и исказить оптические данные. К тому же, прежде чем приготовить шлиф, необходимо высушить образец, так что наблюдаемая структура может не вполне соответствовать структуре материала в его первоначальном состоянии. Несмотря на отмеченные недостатки этого метода, обычно целесообразно при любом изучении глинистого материала производить предварительное исследование шлифов. Такое изучение [12] дает, например, особенно ценные данные по парагенезису гидротермальных глинистых минералов в продуктах изменения вмещающих пород, связанных с рудными телами.

Были предприняты некоторые попытки разработать новые методы изучения структуры глин в их естественном состоянии. Такими методами явились: метод электронно-микроскопической реплики, метод, основанный на изучении соотношений между

преобладающей ориентировкой агрегатов в образце и его физическими свойствами, а также метод изучения шлифов глинистых минералов, приготовленных в замороженном состоянии. Пока эти методы еще не дают надежных результатов. Структура глинистых материалов является важной и многообразной областью исследования, которая должна привлечь к себе внимание ученых.

О силах, связывающих между собой глинистые частицы, имеется так мало данных, что возможные типы сил связи можно пока только перечислить.

1. Силы, обусловленные простым притяжением между соседними глинистыми частицами.

2. Межмолекулярные силы, вызванные близостью частиц друг к другу, вследствие чего происходит перекрытие сфер действия молекулярных сил в поверхностных слоях примыкающих друг к другу частиц.

3. Электростатические силы, обусловленные изменениями в решетке глинистых минералов вследствие неуравновешенного замещения внутри решетки, разрыва связей в углах решетки, а также вследствие сил притяжения ионов, адсорбированных на поверхности глинистых минералов. Примером могут служить ионы K^+ , создающие связь между двумя слоями слюды, и многовалентные ионы, которые присоединяются одной валентностью к одной частице, а другой валентностью — к другой.

4. Связывающее действие адсорбированных молекул. Ориентированные молекулы воды (см. гл. 8), заключенные между двумя поверхностями глинистого минерала, могут образовывать весьма прочную связь, если толщина этой водной прослойки равна сумме диаметров немногих молекул, если же эта прослойка толще, то связь между частицами незначительна. Подобно этому частицы глинистого минерала могут быть связаны между собой полярными молекулами органического вещества.

В любом глинистом материале, очевидно, имеются все перечисленные выше типы связи, которые действуют совместно. Так, адсорбированный ион сам образует связь, а также оказывает влияние на ориентировку молекул адсорбированной воды, которая, в свою очередь, обуславливает силы связи.

Природа сил связи в глинистых материалах имеет особо важное значение при исследовании механических свойств почв и в инженерно-строительном деле, так как эти силы во многом определяют активность и прочность грунтов. Ошибки при строительных расчетах обычно происходят в связи с тем, что лабораторные испытания не могут дать надежных данных о силах, проявляющихся в грунтах при нагрузках. Не имея точных сведений о природе связи частиц в глинистых материалах и основываясь

лишь на общих лабораторных данных, невозможно правильно предсказать, как будет вести себя глинистый материал под воздействием нагрузки, при изменении уровня грунтовых вод или при изменении других условий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wentworth C. K., A scale of grade and class terms for clastic sediments, *J. Geol.*, **30**, 377—392 (1922).
2. Terzaghi K., Peck R., Soil mechanics in engineering practice, Wiley, New York, 1948.
3. Grim R. E., Kerr P. F., Bray R. H., Application of clay mineral technique to Illinois clay and shale, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **46**, 1909—1926 (1935).
4. Allison L. E., Scarseth G. D., A biological reduction method for removing free iron oxides from soils and colloidal clays, *J. Am. Soc. Agron.*, **34**, 616—623 (1942).
5. Gruner J. W., Abundance and significance of cristobalite in bentonites and fuller's Earths, *Econ. Geol.*, **35**, 867—875 (1940).
6. Roth R. S., The structure of montmorillonite in relation to the occurrence and properties of certain bentonites, тезисы диссертации, Univ. of Illinois, 1951.
7. Trostel L. J., Wynne D. J., Determination of quartz (free silica) in refractory clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 18—22 (1940).
8. Sauzeat H., Can free quartz be determined in a rock, *Rev. Ind. Min.*, **529**, 114—117 (1948).
9. Kelley W. P., Calculating formulas for fine grained minerals on the basis of chemical analysis, *Am. Min.*, **30**, 1—26 (1945).
10. Francis M., Sur la matière organique dans les argiles, *Verre Silicates Ind.*, **14**, 155—158 (1949).
11. Grim R. E., Relation of clay mineralogy to the origin and recovery of petroleum, *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, **31**, 1491—1499 (1947).
12. Sales R. H., Meyer C., Wall rock alteration at Butte, Montana, *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pub.* 2400 (1948).

Дополнительная литература

- Atterberg A., Die Plastizität der Tone, *Intern. Mitt. Bodenk.*, 10—43 (1911).
Baver L. D., Soil physics, Wiley, New York, 1940.
Casagrande A., Classification and identification of soils, *Proc. Am. Soc. Civil Engrs.*, 783—810 (1947).
Glossop R., Skempton A. W., Particle size in silts and sands, *J. Inst. Civil Engrs.* (London), No. 5492, 81—105 (1945).
Grim R. E., Modern concepts of clay materials, *J. Geol.*, **50**, 225—275 (1950).
Jenny H., Factors of soil formation, McGraw-Hill, New York, 1941.

- Joffe H., *Pedology*, Rutgers Univ. Press, New Brunswick, N. Y., 1949.
- Knight H. G., New size limit of clay-silt, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **2**, 592 (1937).
- Krumbein W. C., Pettijohn F. J., *Manual of sedimentary petrography*, Appleton-Century-Crofts, New York, 1938.
- Oden S., General introduction to the chemistry and physical chemistry of clays, *Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala*, **15**, 175—194 (1916).
- Ries H., *Clays, occurrence, Properties and uses*, 3d ed., Wiley, New York, 1928.
- Twenhofel W. H., *Principles of sedimentation*, McGraw-Hill, New York, 1950.
- Von Moos A., Quervain F. de, *Technische Gesteinkunde*, Birkhauser, Basel, 1948.
- Пустовалов Л. В. *, *Петрография осадочных пород*, гл. I и II, Гостоптехиздат, 1940.
- Рухин Л. Б. *, *Основы литологии*, Гостоптехиздат, Ленинград, 1953.
- Швецов М. С. *, *Петрография осадочных пород*, 2-е изд., Госгеолиздат, 1948.

* Дополнение редактора.

ГЛАВА 2

ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОСТАВЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

СТАРЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

2

Изучение глинистых материалов, которые всегда имели большое значение в керамическом производстве, сельском хозяйстве, горном деле, ведется с глубокой древности. При этом еще на начальном этапе исследований было установлено, что свойства глин и почв колеблются в широких пределах. Оказалось, что глины и почвы, сходные по окраске, общему виду и текстуре, могут значительно отличаться по иным признакам. Как только были разработаны методы валового анализа глинистых материалов, выявилась пестрота химического состава глин. Оказалось, что содержание алюминия, кремния, щелочных и щелочноземельных металлов колеблется в широких пределах даже в наиболее мелкозернистых фракциях глинистых материалов, которые, как полагали, составляют основу глины. Было установлено также, что глины одинакового валового химического состава часто обладают весьма различными физическими свойствами; в то же время глины, фактически имеющие одинаковые физические свойства, могут в значительной мере отличаться по химическому составу.

Из сказанного выше становится ясно, что возможны колебания не только в содержании химических компонентов, но и в способах их взаимного сочетания, или, точнее, в том, каким образом они связаны друг с другом в различных глинистых материалах. Анализ литературы показывает, что было предложено много различных методов для описания основных и наиболее характерных компонентов глинистых материалов и для объяснения разнообразия их свойств. Эти методы, по существу, уже дают самые общие представления о характере объединения алюминия, кремния и других компонентов в основные слагающие элементы глинистых материалов, однако точного аналитического метода для определения природы основных элементов, слагающих глины, до самого последнего времени не существовало. Отсюда понятно, почему ученые, работавшие в этой области, выдвигали множество идей, но не приходили к общему согласованному выводу.

Мы хотим очень коротко изложить здесь старые взгляды, которые послужат фоном для дальнейшего рассмотрения

общепринятых в настоящее время представлений о глинистых минералах. Для более детального обсуждения ранних воззрений на природу глин и почв необходимо сослаться на работы Бланка [1], Штремме [2, 3], Одена [4], Брэдфилда [5], Маршалла [6] и Келли [7]. В развитии этих наиболее старых представлений нет определенной последовательности; вообще они выдвигались примерно в одно и то же время различными учеными¹.

Очень давно возникла идея о том, что существует единое чистое глинистое вещество и что этим чистым глинистым веществом является каолинит или подобный ему минерал. Согласно этим представлениям, глинистые материалы состоят из каолинита, который рассматривался как основа глин; различия в химическом составе между чистым каолинитом и природными глинами объяснялись присутствием в глинах различных примесей.

Представление об общем преобладании каолинита в глинах широко поддерживалось геологами и, к сожалению, сохранилось частично и в настоящее время, что находит свое отражение в отдельных работах. Это представление укоренилось и во многих других отраслях знания. В словаре Вебстера, изданном в 1934 году, утверждается, что «основной составной частью чистой глины, или каолина, является минерал каолинит... Большинство глин, однако, содержат другие гидроалюминиевые минералы, а также более или менее тонко измельченные кварц, полевои шпат, слюду и т. д.»

Ряд глин действительно почти полностью состоит из каолинита, и частицы каолинита в ряде случаев настолько крупные, что их можно видеть и определять под микроскопом со сравнительно малым увеличением. Однако глины, в которых основные слагающие их элементы могли быть точно определены до изобретения современных приборов, позволяющих изучать исключительно малые частицы, являются редким исключением. Такие каолиновые глины особенно важны в керамической промышленности, а также представляют интерес для геологов; поэтому они первые подвер-

¹ Необходимо указать, что еще в конце прошлого века П. А. Земятченко (1856—1942) провел классические исследования ряда месторождений русских глин. Опровергнув господствовавшие в то время представления о глинe как об определенном химическом соединении (минерале), находящемся не в кристаллическом, а в коллоидальном состоянии, он впервые пришел к правильному представлению о том, что глина является характеристикой не состава, а определенного физического состояния частиц (по их размеру), которые могут принадлежать различным минералам и часто находятся в явно кристаллическом состоянии. Докторская диссертация П. А. Земятченко «Каолинитовые образования Южной России» (1896), а также его монография «Глины СССР» (1935) положили начало научному изучению в нашей стране глин вообще и их минералогического состава в частности. Крупные достижения в области изучения глин и глинистых минералов связаны с именами Я. В. Самойлова, В. И. Вернадского, А. В. Ферсмана, Д. С. Белянкина, И. И. Гинзбурга и др. — *Прим. ред.*

лись детальному изучению. Очень легко было приписать затем свойства, характерные для каолиновых глин, всем глинистым материалам вообще. Сейчас совершенно определенно установлено, что существует множество глинистых материалов, которые вовсе не содержат каолинита. Меррилл [8] и Райз [9] уже давно отвергли представление о том, что каолинит является основой всех глин, тем не менее ошибочные взгляды высказываются и в настоящее время.

Другое представление, особенно широко распространенное среди почвоведов, заключалось в том, что существенным компонентом глинистых материалов является коллоидный комплекс. Этот взгляд был особенно развит в ранний период исследований глинистых материалов, когда коллоидные вещества вообще, и в том числе коллоидный комплекс глин, считались аморфными. Коллоидный комплекс глин рассматривался как состоящий частично из неорганического, а частично из органического вещества.

Существовало два более или менее определенных взгляда относительно характера коллоидного комплекса. Согласно одному взгляду, с развитием которого связаны имена Ван Беммелена [10] и Штремме [11], комплекс рассматривался не как определенное соединение, а как рыхлая смесь оксидов кремния, алюминия и железа. Позже исследования Тугутта [12], Брэдфилда [13] и многих других показали, что глинистые материалы обычно не содержат коллоидной смеси оксидов. Согласно другому взгляду, коллоидный комплекс являлся соединением или смесью соединений, представляющих собой слабые железо-алюминиево-кремневые кислоты. В некоторых случаях эти соединения считались определенно аморфными, но четкого представления о структуре коллоидного комплекса не существовало.

Уэй [14] в своих ранних работах по изучению реакций обмена в почвах пришел к выводу, что обменный комплекс почв является гидро-алюмосиликатом, который вполне тождествен искусственным осадкам, получаемым в лаборатории.

Ван Беммелен [10], а позднее Штремме [11] разделили коллоидные фракции на две части. Одну часть, растворимую в соляной кислоте, они называли аллофановой (аллофантон — *allophaneton*), а вторую часть, не растворимую в соляной кислоте, но растворимую в горячей концентрированной серной кислоте, — каолинитовой (каолинтон — *kaolinton*). Считалось, что аллофантон в высокой степени коллоидален, обладает сильно колеблющимся составом и обуславливает пластические и адсорбционные свойства глинистых материалов. Каолинтон считали почти полностью аморфным, но иногда содержащим также и некоторое количество кристаллического материала. Исследования показали, что состав каолинтона колеблется сравнительно слабо и обычно приближается к составу каолинита. Были предприняты попытки

классифицировать глинистые материалы на основании содержания в них каолинтона и аллофантона.

Меллор [15] и Сеарл [16] также развивали идею о том, что глина состоит из двух основных компонентов. Один из них, который был назван клеитом (Clayite), рассматривался как действительное глинистое вещество, входящее в состав каолина; считалось, что клеит аморфен и обладает примерно таким же составом, что и минерал каолинит. Предполагали, что другой компонент — пелинит (pelinite), подлинное глинистое вещество некаолиновых глин, является аморфным материалом с колеблющимся составом, но с более высоким, чем у клеита, содержанием кремния и с достаточным количеством щелочных и щелочноземельных металлов.

Вигнер [17] на основании своих работ по исследованию катионного обмена в глинах разделял обменный материал на 3 части: 1) зерна; 2) слой адсорбированных на зерне анионов, лежащих вне его, но тесно с ним соприкасающихся; 3) обменные катионы, притянутые к частице под действием адсорбированных анионов. Зерно рассматривалось как водное соединение главным образом алюминия и кремния с колеблющимся составом; структурные свойства его были неизвестны.

При обширных исследованиях катионного обмена в почвах Гедройц [18] рассматривал обменный комплекс как цеолитный материал, но не в минералогическом понимании этого термина. Другими словами, эти комплексы, обладая рядом свойств цеолитов, не обладают в точности их составом и структурой. Характер их структуры оставался неизвестным.

Маттсон [19, 20] разработал новый вариант той же идеи, основанный на том, что коллоидный комплекс построен из сравнительно инертной решетки кремния, железа и алюминия, заключенной в активную аморфную оболочку с колеблющимся содержанием кремния, алюминия, железа, щелочных и щелочноземельных металлов. Маттсон рассматривает соединение данного типа как аморфный изоэлектрический осадок, состоящий из гидратов полуторных окислов и кремневой кислоты. В свете достижений в области минералогии глин и в связи с открытием общекристаллической природы компонентов, составляющих глинистые материалы, Маттсон [21] несколько видоизменил свои представления. Он считает теперь, что коллоидный комплекс представляет собой кристаллическое зерно, покрытое аморфной гидратной оболочкой, которая не обладает определенным составом и не идентична ядру. Согласно Маттсону, рентгеновский дифракционный анализ может отразить лишь характер кристаллического ядра, но не гидратной оболочки, которая составляет существо комплекса. Келли [22] и Маршалл [6], критикуя взгляды Маттсона, ссылаются на рентгеновский дифракционный анализ, который показал, что во многих глинистых материалах почти всем компонентам присуща

кристаллическая структура. Пюри [23] в недавно опубликованной работе выдвигает идею о том, что почвы в основном состоят из ферроалюмосиликатов колеблющегося состава, но обладающих одинаковым строением решетки. Согласно Пюри, при обработке слабыми кислотами почв, полученных из разных мест, образуется осадок, решетка которого во всех случаях проявляет одинаковые свойства. Однако изучение глинистых минералов отчетливо показало, что в структуре различных компонентов, составляющих наиболее тонкие фракции почв, существует значительное различие.

Аш В. и Аш Д. [24], а также Байерс, Александер и Холмс [25] считали, что существенной составной частью почв является не одно вещество, а несколько. Они рассматривали эти вещества как алюмокремневые кислоты или соли алюмокремневых кислот, обладающие определенным составом и определенной структурой. Это представление приближается к современным взглядам на глинистые минералы: именно Байерс предложил для своих кислот такие названия, как монтмориллонитовая и галлуазитовая.

Минералогам давно известно, что минералы цеолитового ряда — силикаты, обладающие свойствами катионного обмена. Как показал Уэй [14] и его последователи, почвы способны к катионному обмену, причем эта способность характерна для силикатного компонента почв. На основании этого предполагалось, что почвы содержат цеолиты. Лемберг [26] в 1876 году развивал идею о присутствии цеолитов в почвах. Позднее, когда широко распространилась идея об аморфности коллоидного комплекса, утверждалось (особенно Гансом [27]), что такой комплекс состоит из цеолитов. Иными словами, комплекс считался аморфным аналогом кристаллических цеолитных минералов. Даже в сравнительно недавних работах коллоидный комплекс иногда рассматривается как цеолитный, хотя Гедройц [28] и многие другие исследователи показали большое различие, существующее между свойствами минеральных цеолитов и наиболее тонкозернистых фракций глинистых материалов. Они подчеркивали, что обменный комплекс может считаться цеолитным только в том смысле, что он обладает способностью к катионному обмену. Современные исследования глин при помощи рентгеновского дифракционного анализа выявили только один или два случая, когда цеолиты содержались в качестве составных частей в бентонитовых глинах. Но эти минералы не являются существенными компонентами глинистых материалов.

Общепризнано, что малая величина частиц, слагающих глинистые материалы, является одной из причин, обуславливающих специфические свойства глин. Выдвигалось предположение, особенно в работах Одена [4], что величина частиц является решающим фактором и что фактически глины могут иметь почти любой минералогический состав при условии, если их частицы достаточно мелки (за верхний предел величины частиц принималась

величина в 1 μ). Согласно Одену, глины состоят из гетерогенной массы частиц кристаллических и аморфных компонентов. Некоторые глины, особенно глины ледникового происхождения, могут содержать множество минералов в весьма дисперсном состоянии. Если с термином «глина» связывать обязательное наличие пластических свойств, то, как показали современные исследования, в глине должны присутствовать в заметных количествах определенные глинистые минералы. Характерными особенностями такого материала (кроме малого размера частиц) являются его облик, адсорбционные и поверхностные свойства.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В течение ряда лет многие исследователи, изучавшие глинистые материалы, предполагали, что последние состоят из исключительно малых частиц ограниченного числа кристаллических минералов. Ле Шателье [29] и Ловенштейн [30] пришли к этому выводу соответственно в 1887 и 1909 гг. Подобное представление о глинистых минералах как основе, слагающей глинистые материалы (глинисто-минеральная концепция), до 1920—1925 гг. не могло быть обосновано в связи с отсутствием соответствующих методов исследования. Таким образом, глинисто-минеральная концепция не является новой, но в полной мере она была разработана и стала общепризнанной только за последние годы.

В 1923 г. Хаддинг [31] в Швеции и в 1924 г. Ринне [32] в Германии независимо друг от друга впервые опубликовали данные рентгеновских диффракционных анализов глинистых минералов. Оба исследователя нашли кристаллический материал в самых тонкозернистых фракциях некоторых глин, а также установили, что все изучаемые образцы глин состоят, повидимому, из частиц одной и той же ограниченной группы минералов. В тонкозернистых фракциях они не обнаружили большого разнообразия различных типов минералов.

Тщательные исследования, проведенные почвоведом еще в начале текущего столетия, привели их к выводу о том, что почвы в основном состоят из ограниченного числа определенных соединений. Байерс, Александер и Холмс [25] (Департамент сельского хозяйства Соединенных Штатов) считали, что основу всех почв составляет небольшое число определенных компонентов, таких, как галлузитовая и монтмориллонитовая кислоты и их соли. Брэдфилд [33] в своей работе по химическому исследованию тонкозернистых фракций почв из района Путнам, штат Миссури, показал, что глинистые фракции, обладающие определенной величиной зерна, сходны друг с другом, но ни одна из этих фракций не проявляет свойств смешанных гелей гидроокислов.

Примерно в 1924 г. Росс и Шеннон [34, 35] и др. (Геологическая служба США) начали изучение минералогического состава глин и опубликовали ряд работ по этому вопросу. Вначале были исследованы бентонитовые глины, затем разнообразные глинистые материалы, используемые в промышленности, и почвы. На основании тщательного оптического анализа при помощи поляризационного микроскопа и надежных химических данных ученые показали, что компоненты, составляющие основу глинистых материалов, имеют в большинстве случаев кристаллическую структуру и что число этих кристаллических компонентов ограничено; этим компонентам было дано название глинистых минералов. Была предложена классификация глинистых минералов [36]. Данные Росса [37] опровергли ошибочное представление, все еще существовавшее среди некоторых ученых, о том, что микроскопическое исследование не применимо при изучении глин. В дальнейшем Росс с сотрудниками [38] добавили к своим исследованиям данные рентгеновского анализа, которые в общем подтвердили их более ранние предположения.

Примерно в 1926 г. Маршалл [39, 40] начал изучение оптических свойств глинисто-водных суспензий, помещенных в электрическое поле. Он разработал метод количественного измерения двупреломления, получающегося в результате агрегатной ориентировки кристаллических частиц под действием электрического поля. Работы Маршалла показали, что наиболее тонкозернистые фракции изучаемых им почв обладали кристаллическим строением. Он также показал, что в таких случаях двупреломление испытывают поддающиеся измерению колебания в зависимости от колебаний в характере обменных катионов. Это явление, по крайней мере в отношении почв, показывает, что обменные катионы расположены на внешней поверхности частиц, с которыми каким-то определенным образом связана анизотропия кристалла. Последнее не относится к каолинитовым глинам, так как ионный обмен в них пришлось бы связать тогда только с внешней поверхностью частиц.

Хендрикс и Фрай [41] в 1930 г., Келли, Дор и Браун [42] в 1931 г. опубликовали независимо друг от друга выводы, основанные главным образом на данных рентгеновского диффракционного анализа. Работы указанных авторов показали, что почвенные материалы, даже в наиболее тонкозернистых фракциях, состоят из кристаллических частиц и что число встречающихся в них кристаллических минералов ограничено.

К началу 30-х годов большинство ученых, проводивших исследования глинистых материалов, признали вышеизложенные взгляды Росс и Керр [43] в 1931 г., Энделл, Гофманн и Вилм [44] в 1933 г. и Корренс [45] в 1936 г. опубликовали сжатое изложение этих взглядов. В настоящее время только отдельные

немногочисленные исследователи, например Маттсон [21], продолжают утверждать, что основой большинства глин является аморфный, исключительно изменчивый материал, который невозможно исследовать путем рентгеновского диффракционного анализа.

Согласно глинисто-минеральной концепции, глины обычно состоят из исключительно малых кристаллических частиц одного или более минералов, принадлежащих к небольшой группе, известной под названием глинистых минералов. Глинистые минералы являются в основном водными алюмосиликатами, в некоторых из них алюминий полностью или частично замещен железом или магнием. Существенными компонентами отдельных глинистых минералов являются также щелочные и щелочноземельные металлы. Некоторые глины состоят из одного глинистого минерала, но многие глины представляют собой смесь глинистых минералов. Кроме глинистых минералов, глинистые материалы могут содержать также колеблющееся количество так называемых неглинистых минералов, из которых наиболее важными являются кварц, кальцит, полевой шпат и пирит. Многие глинистые материалы содержат также органическое вещество и растворимые в воде соли (см. стр. 16).

Согласно глинисто-минеральной концепции, кристаллические глинистые минералы являются основными составными частями почти всех глин и поэтому в значительной степени обуславливают их свойства. На свойства глин влияют также неглинистые минералы, в случае если они присутствуют в достаточных количествах, и некоторые другие факторы (см. стр. 14). В первые годы, когда была признана глинисто-минеральная концепция, считали, что аморфное вещество присутствует лишь в так называемых индианитах из штата Индиана [46], связанных с галлуазитом. Дальнейшие исследования [47] показали, что плохо окристаллизованный материал, который в некоторых случаях, по данным рентгеновского диффракционного анализа, действительно оказывается аморфным, встречается гораздо чаще. Однако этот компонент не характерен для глин, так как подавляющее большинство глинистых материалов обладает кристаллическим строением. Разумеется, аморфное вещество не присутствует во всех или даже в большинстве глинистых материалов, и его нельзя рассматривать как общую составную часть, обуславливающую свойства глин. Присутствие плохо окристаллизованного материала устанавливается по данным рентгеновского диффракционного анализа; наличие же совершенно аморфного вещества обычно трудно установить. Его присутствие предполагается в тех случаях, когда аналитические данные показывают неполное (менее 100%) содержание кристаллических компонентов в образце.

Начиная примерно с 1930 г., когда глинисто-минеральная концепция стала общепризнанной, интерес к изучению глинистых

материалов сильно возрос, что нашло свое отражение в появлении обширной литературы в этой области. Представители таких различных областей науки, как минералогия, геология, химия, физика, агрономия и т. д., разрабатывали различные вопросы минералогии глин. Большую работу по разработке прикладной минералогии глин проделали специалисты-керамики и инженеры в многочисленных университетских, производственных и других лабораториях. Литература, посвященная изучению глинистых минералов, появляется в самых различных периодических изданиях, ибо изучение глинистых минералов интересует весьма разнообразный круг исследователей.

В последующем изложении показаны наиболее существенные достижения в развитии минералогии глин. Нет возможности упомянуть здесь всех и даже большинство исследователей, которые разрабатывали отдельные вопросы минералогии глин; перечисляются лишь те из них, которые первыми прокладывали основные вехи на пути изучения глинистых минералов.

Мы уже ссылались на работы Росса с сотрудниками, которые много сделали для обоснования глинисто-минеральной концепции. В результате исследований Росса и Керра по каолиниту [38] и галлуазиту [46], а затем работы Росса и Хендрикса [48] по монтмориллониту были получены наиболее существенные данные о свойствах этих глинистых минералов, важные при их определении в глинистых материалах. Хендрикс с сотрудниками (Департамент сельского хозяйства Соединенных Штатов) опубликовали ряд ценных статей о структурах и физических свойствах глинистых минералов [49—51]. Необходимо отметить работы Хендрикса по исследованию катионного обмена [52], реакций между органическими ионами и глинистыми минералами [53], по изучению гидратационных характеристик некоторых глинистых минералов [54] и природы воды, адсорбированной на поверхности частиц глинистых минералов [55].

Начиная примерно с 1930 г. Келли [56, 57] с сотрудниками (Калифорнийский университет) работали над выяснением характера распределения глинистых минералов в различных видах почв, а также условий почвообразования, при которых образуются различные глинистые минералы и при которых они устойчивы. Дженни [58], один из сотрудников Келли, внес существенный вклад в представление о катионном обмене; другой сотрудник Келли, Баршад [59], недавно опубликовал ценные данные о таких глинистых минералах, как вермикулит и хлорит.

Грим, Брэдли и их сотрудники (Геологическая служба штата Иллинойс и Иллинойский университет) с 1931 г. начали исследование [60, 62] глинистых минералов группы иллита [60, 62], а также минералогического состава многих глин и глинистых сланцев. Особое внимание было обращено на связь минералогического

состава глинистых материалов с пластичностью, огнеупорностью, механическим сопротивлением и другими свойствами, которые определяют возможность их использования в керамической промышленности как грунтов, при бурении на нефть и в других областях производства. Кроме того разрабатывался дифференциальный термический анализ в применении к исследованию глинистых материалов [63] и изучался состав современных морских осадков [64]. Брэдли определил структуру аттапульгита, что впервые дало возможность правильно подойти к анализу структуры ряда волокнистых минералов.

Классическое исследование структуры слоистых силикатов, выполненное Паулингом [66], позволило уточнить структуру слоистых глинистых минералов. Следуя оригинальным идеям Паулинга, Грюнер вывел структуру каолинита [67] и вермикулита [68]. Представления о структуре вермикулита дали возможность понять природу смешанно-слоистых глинистых минералов. Позже Хендрикс и Теллер [69] разработали теорию дифракции рентгеновских лучей в таких смешанно-слоистых структурах, что позволило более детально их исследовать.

Исследования Гизекина [70] дали новые сведения об адсорбции органических ионов монтмориллонитом и их влиянии на структуру этого минерала. Как показал Брэдли, некоторые неионные полярные органические молекулы также обладают способностью адсорбироваться на монтмориллоните. Он изучил природу связи между такими молекулами и поверхностью глинистых минералов. Жордан [72] в ряде весьма интересных и важных работ показал, что возможна многообразная адсорбция органических молекул на монтмориллоните; он описал монтмориллонит-органические комплексы, которые образуют гели в органических жидкостях.

Группа сотрудников Пенсильванского государственного колледжа под руководством Генри [73] и Бейтса [74] провела исследование в области минералогии глин. За последние годы Бейтс внес особенно много нового в наше представление о минералах группы галлуазита.

В Германии с 1931 г. начинается исследование глинистых минералов. Гофманн, Энделл и Вилм (Берлинский политехнический институт) изучали структуру монтмориллонита и предложили схему его строения, которая до настоящего времени не потеряла своего значения. Эти же ученые [76, 77] провели исследования многих глин Германии. Они одни из первых выявили связь между свойствами отдельных глинистых минералов и более общими (керамическими и другими) свойствами самих глин.

Корренс [78] с сотрудниками (Ростокский университет) опубликовали ценные данные о рентгеновских, оптических и химических особенностях различных глинистых минералов. Мемель [79] первым отчетливо выявил наличие двух модификаций галлуазита

и показал взаимную связь между ними. Эти же авторы обнаружили, что показатели преломления некоторых глинистых минералов могут колебаться в зависимости от природы жидкости, используемой для их измерения. Корренс [80] одним из первых исследовал при помощи новых аналитических методов современные морские осадки, собранные экспедицией на «Метеоре».

Около 1933 г. в Ганновере (Германия) Нолль [81] приступил к лабораторному синтезу глинистых минералов и получил ценные данные, до сих пор не утратившие своего значения.

В начале 30-х гг. в Голландии Эдельман с сотрудниками [82] (Сельскохозяйственный институт, Вагенинген) приступили к разработке некоторых вопросов минералогии глин. Они выдвинули новое представление о структуре монтмориллонита и галлуазита, несколько отличное от представлений Гофманна, Энделла и Вилма, а также определили минералогический состав многих типов почв [84].

В 1927 г. в Париже Орсел [85] первый применил более совершенный дифференциальный термический метод исследования глинистых минералов; широкое использование этого метода стало возможным именно благодаря работам Орсела. Энэн и Кайер [87] и частично Орсел провели разнообразные исследования в области минералогии глин. Особенно много они сделали для изучения глинистых минералов группы сепиолита-пальгорскита [88]. Другие французские исследователи, в частности Лоншамбон [89] и Де Лаппаран [90], также получили ценные данные, касающиеся этой группы глинистых минералов.

Другая группа французских исследователей во главе с Мерингом [91, 92] (Национальная химическая лаборатория в Париже) опубликовала новые важные данные по минералогии глин. Меринг [93] применил рентгеновский анализ к исследованию межслойных смесей глинистых минералов, углубив тем самым более ранние исследования Хендрикса и Теллера [69]. Меринг также получил новые данные по гидратации и каталитической активности монтмориллонита. Сотрудники Меринга при помощи электронного микроскопа провели исследование текстуры глинистых минералов, а также их адсорбционной способности.

Среди первых исследователей глинистых минералов в Англии были Нагельшмидт и Бремел. Нагельшмидт [96, 97] опубликовал ряд работ по минералогическому анализу многих типов почв и одним из первых высказал предположение, что некоторые глинистые минералы имеют вытянутую волокнистую форму. Бремел проделал особенно большую работу по изучению глинистых минералов группы иллита и по исследованию возможных колебаний состава некоторых других глинистых минералов.

Позднее в Англии интерес к изучению минералогии глин еще более возрос. Мак-Эван [100] (Ротемстедская сельскохозяйствен-

ная экспериментальная станция) детально изучил характер химического взаимодействия глинистых минералов с органическими веществами, произвел анализы ряда почв [101], изучил структуру ряда глинистых минералов, а также внес усовершенствования в технику их рентгеновского исследования [102] Бриндли [103, 104] (Лидский университет, Англия) исследовал глинистые минералы группы каолинита и показал возможные колебания в степени окристаллизованности этих минералов. Уолкер [105] и Макензи [106] (Макольский сельскохозяйственный исследовательский институт в Абердине, Шотландия) изучили состав почв Шотландии и расширили наши представления о биотитоподобных и вермикулитоподобных глинистых минералах.

В СССР значительные исследования глинистых минералов были осуществлены Белянкиным [107], Седлецким [108] и другими [109]. К сожалению, многие работы русских исследователей были недоступны автору, и в связи с этим их значение не может быть здесь должным образом оценено¹.

Большие заслуги в области минералогии глин принадлежат также ученым некоторых других стран. Среди них следует отметить работы Форлинда [110] (Швеция), Хоскинга [111] и других [112] (Австралия), Мукерджи [113], Чаттерджи [114] (Индия), Галлителли [115] (Италия) и Хойоса [116] (Испания).

ЛИТЕРАТУРА

1. Blanck E., Anorganische Bestandteile des Bodens, *Handbuch der Bodenlehre*, 7, 1—60, Springer, Berlin (1933).
2. Stremme H., Die Chemie des Kaolins, *Fortschr. Min. Krist. Petrogr.* 2, 87—128, Dresden (1912).
3. Stremme H., Allgemeines über die wasserhaltigen Aluminumsilicate *Handbuch der Mineralchemie*, 2, pt. 2, 30—94, 130—134, Doelter, Ed. Steinkopff, Dresden (1917).
4. Oden S., General introduction to the chemistry and physical chemistry of clays, *Bull. Geol. Inst. Univ. Upsala*, 15, 175—194 (1916).
5. Bradfield R., The chemical nature of Colloidal clay, *Missouri Agr. Expt. Stat. Res. Bull.* 60 (1923).
6. Marshall C. E., The colloid chemistry of the silicate minerals, Acad. Press, New York, 1949.
7. Kelley W. P., Cation exchange in soils, Reinhold, New York, 1948.

¹ Работы русских и советских ученых по разработке различных вопросов минералогии глин описываются автором данной книги весьма ограниченно. Последнюю наиболее полную сводку, учитывающую работы по минералогии глин, выполненные в нашей стране, см. в книге Ф. В. Чухрова «Коллоиды в земной коре», Изд. АН СССР, 1955. К книге приложена подробная библиография. — *Прим. ред.*

8. Merrill G. P., Non-metallic minerals, Wiley, New York, 1904.
9. Ries H., Clays, Occurrence, Properties and uses, 3rd ed., Wiley, New York, 1927.
10. Van Bemmelen J. M., Die Absorptionsverbindung und das Absorptionsvermögens der Ackererde, *Landw. Vers. Stat.*, **35**, 69—136 (1888).
11. Stremme H., On allophane, halloysite and montmorillonite, *Centr. Min. Geol.*, 205—211 (1911).
12. Thugutt H., Are allophane, montmorillonite and halloysite units or are they mixtures of alumina and silica gels? *Centr. Min. Geol.*, 97—103 (1911).
13. Bradfield R., The colloidal chemistry of the soil, *Colloid Chemistry, J. Alexander, ed.*, **III**, 569—590, Reinhold, New York (1928).
14. Way J. T., On the power of soils to absorb manure, *J. Roy. Agr. Soc. (Engl.)*, **13**, 123—143 (1852).
15. Mellor J. W., Nomenclature of clays, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **8**, 23 (1908).
16. Searle A. B., Clay and clay products, *Brit. Assoc. Advancement Sci. Rept.*, 113—154 (1920).
17. Wiegner G., Ionenumtausch und Struktur, *Trans. Intern. Congr. Soil Sci 3rd. Congr.*, Oxford, **3**, 5—28 (1936).
18. Гедройц К. К., Об адсорбционной силе почв, Наркомзем, Петроград, 1922. (Цитируется в оригинале по изданному в США переводу С. А. Ваксмана. — *Прим. ред.*)
19. Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, III, Isoelectric precipitates, *Soil Sci.*, **30**, 459—495 (1930).
20. Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, IX, Amphoteric reactions and isoelectric weathering, *Soil Sci.*, **34**, 209—239 (1932).
21. Mattson S., The constitution of the pedosphere, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden*, **5**, 261—276 (1938).
22. Kelley W. P., Mattson's papers, The Laws of soil colloidal Behavior, Review and comments, *Soil Sci.*, **56**, 443—456 (1943).
23. Puri A. N., Soils: their physics and chemistry, Reinhold, New York, 1949.
24. Asch W., Asch D., The silicates of chemistry and commerce, Constable, London, 1914.
25. Byers H. G., Alexander L. T., Holmes R. S., The composition and constitution of the colloids of certain of the great soil groups, *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull.* **484** (1935).
26. Lemberg J., Ueber Silicaumwandlungen, *Z. deut. geol. Ges.*, **28**, 519—621 (1876).
27. Gans R., Ueber die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate, II, *Centr. Min. Geol.* 728—741 (1913).
28. Гедройц К. К., Учение об адсорбционной способности почв (цитируется по переводу Г. Куроша в *Kolloidchem. Beihefte*, **33**, 317—448 (1931).
29. Le Châtelier H., De l'action de la chaleur sur les argiles, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **10**, 204—211 (1887).

30. Lowenstein E., Ueber Hydrate deren Dampfspannung sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert, *Z. Anorg. Chem.*, **63**, 69—139 (1909).
31. Hadding A., Eine röntgenographische Methode kristalline und kryptokristalline Substanzen zu identifizieren, *Z. Krist.*, **58**, 108—112 (1923).
32. Rinne F., Röntgenographische Untersuchungen an feinzerteilten Mineralien Kunsprodukten und dichten Gesteinen, *Z. Krist.*, **60**, 55—69 (1924).
33. Bradfield R., The nature of the acidity of colloidal clay of acid soils, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2669—2678 (1923).
34. Ross C. S., Shannon E. V., The chemical composition and optical properties of beidellite, *J. Wash. Acad. Sci.*, **15**, 467—468 (1925).
35. Ross C. S., Shannon E. V., Minerals of bentonite and related clays and their physical properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **9**, 77—96 (1926).
36. Ross C. S., The mineralogy of clays, *First Intern. Congr. Soil Sci.*, **4**, 555—556 (1928).
37. Ross C. S., Altered paleozoic volcanic materials and their recognition, *Bull. Am. Assoc. Petroc. Geol.*, **12**, 143—164 (1928).
38. Ross C. S., Kerr P. F., The kaolin minerals, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 165E*, 151—175 (1931).
39. Marshall C. E., The orientation of anisotropic particles in an electric field, *Trans. Faraday Soc.*, **26**, 173—189 (1930).
40. Marshall C. E., Clays an minerals and colloids, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **30**, 81—96 (1931).
41. Hendricks S. B., Fry W. H., The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids, *Soil Sci.*, **29**, 457—478 (1930).
42. Kelley W. P., Dore W. H., Brown S. M. The nature of the base-exchange material of bentonites, soils and zeolites as revealed by chemical and X-ray analyses, *Soil Sci.*, **31**, 25—45 (1931).
43. Ross C. S., Kerr P. F., The clay minerals and their identity, *J. Sediment. Petrol.*, **1**, 55—65 (1931).
44. Endell K., Hofmann U., Wilm D., Ueber die Natur der keramischen Tone, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **14**, 407—438 (1933).
45. Correns C. W., Petrographie der Tone, *Naturwissenschaften*, **24**, 117—124 (1936).
46. Ross C. S., Kerr P. F., Halloysite and allophane, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 185G*, 135—148 (1934).
47. Grim R. E., Some factors influencing the properties of soil materials, *Second Intern. Congr. Soil Mech.*, **3**, 8—12 (1948).
48. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof., Pap. 205B*, 23—79 (1945).
49. Hendricks S. B., On the structure of the dickite, halloysite and hydrated halloysite, *Am. Min.*, **23**, 275—300 (1938).
50. Hendricks S. B., Polymorphism of the micas with optical measurements by M. E. Jefferson, *Am. Min.*, **24**, 729—771 (1939).
51. Hendricks S. B., Lattice structure of clay minerals and some properties of clays, *J. Geol.*, **50**, 276—290 (1942).

52. Hendricks S. B., Base-exchange in the crystalline silicates, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 625—630 (1945).
53. Hendricks S. B., Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals Forces, *J. Phys. Chem.*, **45**, 65—81 (1941).
54. Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T., Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1457—1464 (1936).
55. Hendricks S. B., Jefferson M. E., Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays, *Am. Min.*, **23**, 863—875 (1938).
56. Kelley W. P., Dore W. H., Woodford A. O., The colloidal constituents of California soils, *Soil. Sci.*, **48**, 201—255 (1939).
57. Kelley W. P., Dore W. H., Page J. B., The colloidal constituents of American alkali soils, *Soil. Sci.*, **51**, 101—124 (1941).
58. Jenny H., Studies of the mechanism of ionic exchange in colloidal aluminium silicates, *J. Phys. Chem.*, **36**, 2217—2258 (1932).
59. Barshad I., The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice, *Am. Min.*, **35**, (1950).
60. Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F., The mica in argillaceous sediments, *Am. Min.*, **22**, 813—829 (1937).
61. Grim R. E., Relation of the composition to the properties of clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 141—151 (1939).
62. Grim R. E., Cuthbert F. L., The bonding action of clays, *Illinois State Geol. Surv. Repts. Invest.*, **102**, 110 (1946).
63. Grim R. E., Rowland R. A., Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials, *Am. Min.*, **27**, 746—761 (1942).
64. Grim R. E., Bradley W. F., Dietz R. S., Clay minerals composition of some sediments from the Pacific ocean of the California coast and the gulf of California, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **60**, 1785—1805 (1949).
65. Bradley W. F., The structural scheme of attapulgite, *Am. Min.*, **25**, 405—410 (1940).
66. Pauling L., The structure of micas and related minerals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **16**, 123—129 (1930).
67. Gruner J. W., The crystal structure of kaolinite, *Z. krist.*, **83**, 75—88 (1932).
68. Gruner J. W., The structure of vermiculites and their collapse by dehydration, *Am. Min.*, **19**, 557—574 (1934).
69. Hendricks S. B., Teller E., X-ray interference in partially ordered layer lattices, *J. Chem. Phys.*, **10**, 147—167 (1942).
70. Giesecking J. E., Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-biedellite-nontronite type of clay mineral, *Soil Sci.*, **47**, 1—14 (1939).
71. Giesecking J. E., Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-some polyfunctional organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 975—981 (1945).

72. Jordan J. W., Organophilic bentonites, *J. Phys. & Colloid chem.*, **53**, 294—306 (1949).
73. Henry E. C., Siefert A. C., Plasticity and drying properties of certain clays as influenced by electrolyte content, *J. Am. Cer. Am. Soc.*, **24**, 281—285 (1941).
74. Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A., Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Min.*, **35**, 463—484 (1950).
75. Hofmann U., Endell K., Wilm D., Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit, *Z. Krist.*, **86**, 340—348 (1933).
76. Hofmann U., Endell K., Wilm D., Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton, *Angew. Chem.*, **47**, 539—547 (1934).
77. Endell K., Hofmann U., Maegdefrau E., Ueber die Natur des Tonanteils in Rohstoffen der deutschen Zementindustrie, *Zement*, **24**, 625—632 (1935).
78. Correns C. W., Mehmel M., Ueber den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit, *Z. Krist.*, **94**, 337—348 (1936).
79. Mehmel M., Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit, *Z. Krist.*, **90**, 35—43 (1935).
80. Correns C. W. et al., Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans, Deutsche atlantische Exped., *Meteor*, 1925—1927, *Wiss. Ergeb.*, **3**, Teil 3 (1937).
81. Noll W., Mineralbildung im System $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, *Neus Jahrb. Min. Geol. Beilage Bd. A*, **70**, 65—115 (1935).
82. Edelman C. H., Relation between the crystal structure of minerals and their base-exchange capacity, *Trans. Intern. Congr. Soil Sci. 3rd Congr., Oxford*, **3**, 97—99 (1936).
83. Edelman C. H., Favejee J. C. L., On the crustal structure of Montmorillonite and Halloysite, *Z. Krist.*, **102**, 417—431 (1940).
84. Edelman C. H., Favejee J. C. L., Van Baren F. A., General discussion of the mineralogical composition of clays and quantitative X-ray analyses of Dutch clays, *Overdruck uit Mededeel, Landbouwhoogschool*, **43**, 1—39 (1939).
85. Orcel J., Researches on the chemical composition of the Chlorites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **50**, 75—450 (1927).
86. Orcel J., Caillere S., L'Analyse thermique différentielle des argiles à montmorillonite (bentonite), *Compt. rend.*, **197**, 774—777 (1933).
87. Caillere S., Henin S., Application de l'analyse thermique différentielle de l'étude des argiles des sols, *Ann. Agron.*, **50** (1947).
88. Caillere S., Observation sur les composition chimique des palygorskites, *Compt. rend.*, **199**, 1795—1798 (1934).
89. Longchambon H., Sur certain caractéristiques de la sepiolite d'Ampandandrava et le formule des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **60**, 1—45 (1937).
90. De Lapparent J., Les Argiles des terres à foulon, *Congr. Intern. Mines Mét. et Géol. Appl.*, **1**, 381—387 (1935).

91. Mering J., Reactions des montmorillonit, *Bull. Soc. Chim. France*, 218—223 (1949).
92. Mering J., The hydration of montmorillonite, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 205—219 (1946).
93. Mering J., L'Interférence des rayons X dans les systèmes à stratification désordonnée, *Acta Cryst.*, **3**, 371—377 (1949).
94. Glaesser R., On the mechanism of formation of Montmorillonite-acetone complexes, *Compt. rend.*, **222**, 935—938 (1948).
95. Mering J., Mathieu-Sicaud A., Perrin-Bonnet I. (Observation au microscope électronique de montmorillonite saturée par différents cations), *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, **3**, 29—32 (1950).
96. Nagelschmidt G., Rod-shaped clay particles, *Nature*, **142**, 114—115 (1938).
97. Nagelschmidt G., Identification of minerals in soil colloids, *J. Agr. Sci.*, **29**, 477—501 (1939).
98. Brammall A., Leech J. G., Bannister F. A., The paragenesis of cookeite and Hydromuscovite, *Min. Mag.*, **24**, 507—520 (1937).
99. Brammall A., Leech J. G., Base-exchange and its problems, *Sci. J. Roy. Coll. Sci.*, **7**, 69—78 (1937).
100. MacEwan, D. M. C., Complexes of clays with organic compounds, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 349—367 (1948).
101. MacEwan, D. M. C., Les Minéraux argileux de quelques sols écossais, *Verre Silicates Ind.*, **12**, 3—7 (1947).
102. MacEwan D. M. C., Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays, *J. Soil Sci.*, **1**, 90—103 (1949).
103. Brindley G. W., Robinson K., The structure of kaolinite, *Min. Mag.*, **27**, 242—253 (1946).
104. Brindley G. W., Robinson K., Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 198—205 (1946).
105. Walker G. F., Trioctahedral minerals in the soil clays of Northeast Scotland, *Min. Mag.*, **29**, 72—84 (1950).
106. Mackenzie R. C., Walker G. F., Hart R., Illite in decomposed granite at Ballater, Aberdeenshire, *Min. Mag.*, **28**, 704—714 (1949).
107. Белянкин Д. С., О характеристике минерала «монатермита», *ДАН СССР*, **18**, 673—676 (1938).
108. Седлецкий И., Коллоидно-дисперсная минералогия, *Изд. АН СССР*, **114** (1945).
109. Пинскер З. Г., Электронографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы каолинита, *ДАН СССР*, **73**, 107—110 (1950).
110. Forslind E., The clay water system, *Swed. Concrete Cement Research Inst. Bull. II* (1948).
111. Hosking J., The clay mineralogy of some Australian soils developed on granitic and basaltic parent material, *J. Council Sci. Ind. Research*, **13**, 206—216 (1941).

112. Shearer J., X-ray powder analysis and its application to soil colloids, *Australian J. Sci.*, **5**, 43—47 (1942).
113. Muckerjee J. N., Mitra R. P., Some aspects of the electrochemistry of clays, *J. Colloid Sci.*, **1**, 141—159 (1946).
114. Chatterjee B., The role of aluminium in the interaction of clays and clay minerals with natural salts and bases, *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 81—99 (1949).
115. Galitelli P., Uno Sguardo ad alcuni nuovi Aspetti del Problema «Argilla», *Soc. Ital. Progresso Sci.*, **42**, 1—10 (1951).
116. Hoyos de Castro A., Delgado M. Origin of the bed of kaolin of carataunas, *Anales Edafol. Fisiol. Vegetal*, **8**, 703—785 (1949).

Дополнительная литература

Старые представления

- Ashley H. E., The colloidal matter of clay and its measurements, *U. S. Geol. Surv. Bull.* **388**, 1—62 (1909).
- Byers H. G., Anderson M. S., The composition of soil colloids in relation to soil classification, *J. Phys. Chem.*, **36**, 348—366 (1932).
- Galsow G., Kaolin und Tone, *Chem. Erde*, **2**, 415—441 (1926).
- Davis N. B., The plasticity of clay and its relation to mode of origin, *Trans. Am. Inst. Mining. Met. Engrs.*, **51**, 451—480 (1915).
- Dufrenoy A., *Traité de minéralogie*, 2d ed., vol. III, Paris (1856).
- Harrassowitz H., Fossile Verwitterungsdecken, *Handbuch der Bodenlehre*, **4**, 225—302, Springer, Berlin (1930).
- Hissink D. J., Base-exchange in soils, *Trans. Faraday Soc.*, **20**, 551—566 (1924).
- Koettgen P., Die Zusammensetzung der Silikatkomplexe einiger dialytischer Pelite, *Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt (Berlin)*, **42**, 626—656 (1921).
- Linck G., Ueber den Chemismus der tonigen Sedimente, *Geol. Rundschau*, **4**, 289—311 (1913).
- Merrill G. P., *Rock-weathering and soils*, Macmillan, New York, 1904.
- Robinson G. W., *Soils: their origin, constitution and classification*, 2nd ed., Murby, London (1936).
- Roburgh R. H. J., Kolkmeier H., Ueber die Struktur des Adsorption-komplexes der Tone, *Z. Krist.*, **94**, 74—79 (1936).
- Savelly T. F., Kaolins and refractory clays in Italy, *Corriere Ceram.*, **11**, 299—303 (1930).
- Schloessing T., Sur la constitution des argiles, *Compt. rend.*, **79**, 376—380, 473—477 (1874).
- Van Bemmelen J. M., Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-Vulkanischen und Laterit-Boden, *Z. Anorg. Chem.*, **42**, 265—314 (1904).

Новые представления (глинисто-минеральная концепция)

- Alexander L. T., Hendricks S B., Nelson R. A., Minerals present in soil colloids, II, Estimation in some representative soils, *Soil Sci.*, **48**, 273—279 (1939).
- Favejee J. C. L., Quantitative röntgenographische Bodenuntersuchung, *Z. Krist.*, **101**, 259—270 (1939).
- Grim R. E., Petrography of the Fuller's earth deposit, Olmstead, Illinois with a brief study of some Non-Illinois Earths, *Econ. Geol.*, **28**, 344—363 (1933).
- Hadding A., X-ray investigations of clays and some other substances, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)* **24**, 27—32 (1924—1925).
- Hardon H. J., Favejee J. C. L., Mineralogical investigations of clays and clay minerals, III, Quantitative X-ray analysis of the clay fraction of the principal soil types of Java, *Mededeel. Landbouwhoogeschool Wageningen*, **43**, 55—59 (1939).
- Hofmann U., Giese K., Ueber den Kationenaustausch an Tonmineralien, *Kolloid-Z.*, **87**, 21—36 (1939).
- Kelley W. P., The evidence as to the crystallinity of soil colloids, *Trans. Intern. Congr. Soil. Sci. 3rd Congr., Oxford*, **3**, 88—91 (1936).
- Le Châtelier H., Ueber die Konstitution der Tone, *Z. Physik. Chem.*, **1**, 396—402 (1887).
- Marshall C. E., Mineralogical methods for the study of silts and clays, *Z. Krist.*, **90**, 8—34 (1935).
- Nagelschmidt G., On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite, *Z. Krist.*, **93**, 481—487 (1936).
- Nagelschmidt G., Desai A. D., Muri A., The minerals in the clay fraction of the black cotton soils and red earths from Hyderabad, *J. Agr. Sci.*, **30**, 639—653 (1940).

Чухров Ф. В. *, Коллоиды в земной коре.

* Дополнение редактора

ГЛАВА 3

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Приводимая ниже классификация глинистых минералов основана на имеющихся в настоящее время данных об их строении и составе. В связи с тем, что эти данные далеко не полные, предлагаемая классификация должна рассматриваться как предварительная. Дальнейшие исследования могут дать основания для ее пересмотра.

Таблица 1

Классификация глинистых минералов

- I. Аморфные минералы
 - Группа аллофана
- II. Кристаллические минералы
 - A. Двухслойный тип (слоистые структуры состоят из пакетов, содержащих один слой кремнекислородных тетраэдров и один слой алюмокислородных октаэдров)
 1. Изометрические
 - Группа каолинита
 - Каолинит, накрит и т. д.
 2. Удлиненные
 - Группа галлуазита
 - B. Трехслойный тип (слоистые структуры состоят из двух слоев кремнекислородных тетраэдров и расположенных между ними диоктаэдрических и триоктаэдрических слоев)
 1. Разбухающая решетка
 - а) Изометрические
 - Группа монтмориллонита
 - Монтмориллонит, соконит и т. д.
 - Вермикулит
 - б) Удлиненные
 - Группа монтмориллонита
 - Нонтронит, сапонит, гекторит
 2. Неразбухающая решетка
 - Группа иллита
 - B. Правильные смешанно-слоистые типы (упорядоченно расположенные пачки слоев различных типов)
 - Группа хлорита
 - Г. Типы цепочечных структур (роговообманкоподобные цепочки кремнекислородных тетраэдров, которые соединены друг с другом посредством октаэдрических групп, состоящих из алюминия и магния и окруженных кислородом и гидроксидом)
 - Группа аттапульгита, сециолита, палыгорскита

Предложенная классификация основывается на структурных особенностях глинистых минералов. Нам представляется необходимым выделить как главные подразделения аморфную и кристаллическую группы, несмотря на то, что аморфные глинистые минералы сравнительно редки и не имеют большого значения.

Разделение трехслойных минералов на разбухающий и неразбухающий типы может показаться неуместным, так как наблюдаются непрерывные переходы между некоторыми разбухающими и неразбухающими глинистыми минералами; кроме того, переслаивающиеся комплексы трудно причислить к тому или другому типу. Однако признак разбухаемости обычно является важным диагностическим критерием при определении глинистых минералов, так как он придает материалу, состоящему из разбухающих глинистых минералов, более или менее определенные физические свойства.

Подобным же образом неудачным может показаться разделение разбухающих минералов на изометрические и удлиненные, так как между ними также возможны непрерывные переходы. В настоящее время не применяются самостоятельные названия для удлиненных глинистых минералов. Так, термин «монтмориллонит» употребляется для обозначения обеих этих разновидностей. Нами произведено такое подразделение, так как облик минерала является отчетливым диагностическим признаком, который может отражать и его важные структурные особенности.

Мы не пытаемся выделять здесь новые типы глинистых минералов на основе характера заселения в них октаэдрических слоев, т. е. исходя из того, относится ли данный минерал к диоктаэдрическому или триоктаэдрическому типу. Дальнейшие исследования, возможно, покажут, что такое подразделение необходимо и практически осуществимо. Нам известны примеры обоих видов трехслойных минералов, но их взаимные отношения и распространение пока еще неизвестны. Например, не установлено, существуют ли непрерывные или только ограниченные переходы между чисто диоктаэдрическими и триоктаэдрическими типами. Кроме того, в настоящее время часто бывает невозможно определить, является ли данный глинистый минерал диоктаэдрическим или триоктаэдрическим, если он находится в смеси с другим глинистым минералом. Поэтому пока нельзя предложить классификацию, основанную на этом признаке.

Минералы группы хлорита являются единственным известным в настоящее время примером глинистых минералов с правильным чередованием слоев различных типов. Будущие исследования, возможно, откроют и другие минералы, имеющие подобное чередование слоев.

Минералы с беспорядочной смешанно-слоистой структурой не выделяются нами в отдельную группу, т. к. их особенности колеблются в зависимости от их соотношений в смеси. Поэтому их следует рассматривать как смеси образующих их слоистых силикатов.

Особенно плохо изучены глинистые минералы с роговообманковой структурой. Почти наверняка будущие исследования этих минералов позволят провести некоторое их подразделение. Пока можно лишь перечислить отдельные разновидности минералов, которые входят в эту группу.

Другие причины, побудившие автора предложить классификацию, приведенную в табл. 1, будут объяснены при последующем изложении, в частности при рассмотрении структур различных групп глинистых минералов. Там же будет более детально рассмотрена предложенная нами классификация в применении к отдельным группам.

НОМЕНКЛАТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Штрмейер и Гаусманн [1] в 1816 г. впервые назвали аллофаном материал, заполнявший пустоты в мергеле. Термин аллофан происходит от греческих слов «появляться» и «другой», что указывает на свойство этого минерала изменяться от стекловидного до землистого вследствие потери воды. Со времени опубликования работы Штрмейера и Гаусманна значительное число образцов было описано как аллофан. Все подобные материалы считались аморфными, и термин «аллофан» стали связывать с аморфными компонентами глин. Изучение большого количества такого материала путем рентгеновского дифракционного анализа, произведенное, в частности, Керром и Россом [2], показало, что частично он является кристаллическим, но что большая часть этого материала действительно рентгеноаморфна. Росс и Керр предложили использовать термин «аллофан» для всех аморфных глинистых минералов независимо от их состава. Эти исследователи подчеркивают, что изученные образцы аморфного материала, содержащегося в глинах и почвах, значительно отличаются по своему составу.

Как было показано выше (стр. 25), слово «аллофантон» использовалось для обозначения глинистых фракций, растворимых в соляной кислоте. В то время, когда был предложен этот термин, такой материал считался аморфным. Сейчас известно, что некоторые кристаллические глинистые минералы, например монтмориллониты, легко растворимы в соляной кислоте; в ней до некоторой степени растворимы и другие глинистые минералы, если они присутствуют в образце в виде исключительно малых ча-

стиц. В связи с этим термин «аллофантон» сейчас почти не употребляется.

Росс и Керр [2] детально разработали номенклатуру минералов группы каолинита, и эта номенклатура стала общепризнанной. Согласно их представлениям,

«... под каолином понимают горную породу, которая состоит в основном из глинистого материала белого или почти белого цвета с низким содержанием железа. Глинистые минералы, образующие каолин, относятся к водным алюмосиликатам, состав которых примерно $2\text{H}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; считается, что если в каолине присутствуют другие основания, то они отвечают примесям или адсорбированному материалу. Каолинит является минералом, характерным для большинства каолинов».

Термин «каолин» является искажением китайского слова «каулинг», что означает «высокая гряда» (название холма около Чжаучау Фу, Китай, где этот минерал добывался много веков назад). Сейчас нам известны месторождения каолина во многих странах мира. Джонсон и Блэйк [3] в 1867 г. впервые ввели определенное понятие о каолините как минерале, слагающем каолин. Росс и Керр [2] показали, однако, что каолин по минералогическому составу не может рассматриваться как нечто единое; глины этого типа состоят из нескольких минеральных видов, а минералы каолинитового состава также не всегда принадлежат к одному минеральному виду. Они пришли к выводу, что здесь следует выделять три отчетливо различимых минеральных вида — каолинит, накрит и диккит. Термин «накрит» был предложен Броньяром [4] в 1907 г. Позже де Клуазо [5] и Дикк [6] описали минерал, встречающийся в рудниках Саксонии и названный ими накритом, приведя достаточно данных для того, чтобы отличить его от «минерала Дикка», но не от «минерала из каолина». Меллор [7] классифицировал накрит как самостоятельный минерал, а Росс и Керр [2] установили его свойства как отдельного минерального вида.

Дикк [6] в 1908 г. описал минерал с острова Энглеси, Уэльс, но не дал ему специального названия; этот минерал рассматривался среди других глинистых минералов как «минерал из каолина». Росс и Керр [2] показали, что «минерал Дикка» является самостоятельным минеральным видом, и впервые применили для него термин «диккит».

Название «аноксит» было впервые введено Брейгауптом [8] в 1838 г. для минерала из Билина, Чехословакия. Смирнов [9] в 1907 г. опубликовал детальное описание этого минерала с микрофотографиями, выявляющими червеобразные структуры, напоминающие структуру каолинита. Минерал из Билина обладал более высоким значением отношения кремнезема к глинозему, чем обычно находили в «минерале из каолина». Поэтому Росс и Керр [2] предложили определять аноксит как минерал, подобный

по своим свойствам каолиниту, но обладающий более высоким значением молекулярного отношения кремнезема к глинозему, обычно приближающимся к 3.

Считают, что аноксит представляет собой смешанно-слоистый минерал, структура которого состоит из удвоенных кремнекислородных слоев и из двуслойных слоев (см. стр. 69—71). Эти слои не упорядочены, и аноксит не следует относить к группе В, табл. 1. Необходимо отметить, что толщина слоев обоих типов в этом случае примерно одинакова, в связи с чем оптические и рентгеновские данные для аноксита сходны с каолинитовыми. Поэтому кажется уместным отнести аноксит к той же группе, что и каолинит.

Совсем недавно было доказано, в частности в работе Бриндли и Робинсона [10], что среди минералов группы каолинита существуют значительные колебания в совершенстве укладки слоев, а, возможно, также и в правильности расположения ионов алюминия в октаэдрических слоях. Обычно эти минералы обладают правильной укладкой слоев, но в некоторых образцах по определенным направлениям можно обнаружить наличие неупорядоченности. Бриндли [11] вначале предложил название «меллорит» для менее хорошо окристаллизованного материала, предполагая, что в этом случае имеется определенная степень такого рода неупорядоченности. В более поздней работе Бриндли [12] выдвигает предположение, что в плохо окристаллизованных каолинитах существует значительный диапазон колебаний неупорядоченности, и нет оснований применять для этого случая специальный минералогический термин.

Термин «галлуазит» был введен в 1926 г. Бертье [13] для обозначения материала, обнаруженного в пустотах каменноугольного известняка в районе старых цинковых и железорудных выработок недалеко от Льежа, Бельгия. Название было дано в честь Омалиуса Галлуа, который впервые обнаружил галлуазит. До введения рентгеновского дифракционного метода исследования многие образцы описывались как галлуазит. Дэна [14] перечисляет 16 минералов, которые он отождествляет с понятием «галлуазит». Росс и Керр [15] с помощью современных методов изучили большое количество такого рода материалов; кроме того, они получили из минералогических коллекций Льежского университета образцы, которые, как показали их исследования, также очень близки к галлуазиту. Росс и Керр [15] показали, что галлуазит имеет кристаллическое строение и очень близок к каолиниту, но все же отличается от него. Теперь общепризнано, что галлуазит отличается от каолинита и представляет отдельный минеральный вид.

Росс и Керр [15] в 1934 г. писали: «Существует два типа галлуазита: один тип обычно белый или светлоокрашенный,

пористый, крошащийся или почти хлопковидный по своей текстуре, другой тип — плотный, непористый и фарфоровидный». В том же году Гофманн, Энделл и Вилм [16] отметили, что галлуазит встречается в двух формах и что одна форма сильнее гидратирована, чем другая. Они нашли, что более гидратированная форма имеет более длинную ось c , чем каолинит, и при нагревании до 105° претерпевает изменение структуры, сопровождающееся дегидратацией и переходом в материал, подобный каолиниту. В 1935 г. Мемель [17], а в 1936 г. Корренс и Мемель [18] выделили две формы галлуазита: одна из них имела тот же состав, что и каолинит, а другая отличалась от каолинита большим содержанием воды ($+2\text{H}_2\text{O}$). Они показали, что переход из более гидратированного состояния в менее гидратированное является необратимым процессом и происходит при температуре не ниже 60° и что менее гидратированная форма напоминает каолинит, но не полностью идентична ему. Мемель [17] предложил назвать более гидратированную форму галлуазитом, а менее гидратированную — метагаллуазитом.

Александр и другие [19] в 1943 г. предложили назвать галлуазитом менее гидратированную форму, а для более гидратированной формы предложили самостоятельное название — энделлит. Они исходили из того, что первоначальный материал, описанный Бертье [13], относится к менее гидратированной форме. Мак-Эван [20], не соглашаясь с этой точкой зрения, считает, что первоначальный материал относится к более гидратированной форме, и предлагает использовать термин «галлуазит» для обозначения всех встречающихся в природе образцов этого минерала независимо от степени и гидратации. Отмечая, что природный галлуазитовый материал может находиться в промежуточных стадиях гидратации, Мак-Эван предлагает в тех случаях, когда характер гидратации известен и когда необходимо его отметить, добавлять к названию минерала слова: водный, обезвоженный и промежуточный.

К сожалению, до настоящего времени среди минералогов, изучающих глины, нет единого взгляда на номенклатуру минералов группы галлуазита. Место, где впервые был обнаружен этот минерал, сейчас точно не известно, в связи с чем невозможно установить степень гидратации материала, который был первоначально описан Бертье [13] как галлуазит. Отсутствие определенной номенклатуры для галлуазитов связано также с тем, что этот минерал даже при комнатной температуре может претерпевать гидратацию и дегидратацию.

На Амстердамском международном конгрессе почвоведов в 1950 г. специальное заседание было посвящено обсуждению вопроса о номенклатуре глинистых минералов и, в частности, вопросу о галлуазитах. По мнению участников конгресса, для

внесения наибольшей простоты и ясности в этот вопрос следует применять название «галлуазит» в отношении всех форм этого минерала, а при необходимости — вводить такие пояснения, как полностью гидратированный, частично гидратированный, дегидратированный галлуазит, галлуазит 7-А и т. д. [21]. Эта наиболее приемлемая номенклатура и будет нами использоваться в данной книге.

Демур и Сальветат [22] в 1847 г. предложили название «монтмориллонит» для обозначения минерала, найденного в районе Монтмориллона, Франция, и представляющего собой водный алюмосиликат с соотношением кремнезема к R_2O_3 примерно равным четырем и с небольшим содержанием щелочных и щелочноземельных металлов. Позднее Ле Шателье [23] исследовал этот минерал и вывел для него формулу $4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + nH_2O$, которую принял также и Дэна [14]. Дэна дал перечень названий минералов, которые, по его мнению, следует считать полностью или частично подобными монтмориллониту.

Росс с сотрудниками в ряде классических исследований, опубликованных в 1926—1945 гг. [24, 25], показал, что монтмориллонит представляет отдельную группу глинистых минералов, и выявил колебания, наблюдающиеся в составе минералов этой группы. Например, они определили возможные колебания отношения кремнезема к R_2O_3 и указали на возможность полного замещения алюминия железом и магнием. Росс отмечал, что во многих образцах очень часто в сравнительно небольших количествах присутствует магний, являясь, очевидно, существенной составной частью этого минерала.

Гофманн, Энделл и Вилм [26] в 1933 г. предложили структуру монтмориллонита, объясняющую характер разбухания решетки этого минерала, что свойственно данной группе минералов. Грюнер [27] и Маршалл [28] в 1935 г. рассмотрели возможные типы замещений в пределах монтмориллонитовой структуры и подчеркнули важность этого явления.

Кронштедт [29] в 1788 г. описал минерал, названный им «сметкис» (smectis), который, вероятно, представлял собой разновидность монтмориллонита. Керр [30] в 1932 г. доказал, что глинистые материалы, описанные ранее как смектит, в действительности являются монтмориллонитами. В связи с этим можно считать доказанным, что термин «сметкит» появился раньше, чем термин «монтмориллонит». Однако термин «монтмориллонит» стал общепотребительным, в то время как термин «сметкит» вышел из употребления или используется в большинстве случаев для обозначения «фуллеровой земли», а не как название определенного минерала. Керр [30] считает, что более целесообразно пользоваться термином «монтмориллонит» и отбросить термин «сметкит».

Сейчас трудно установить, когда впервые было употреблено название «сапонит», происходящее от слова «сапо», что означает мыло. В 1840 г. Сванберг [31] использовал этот термин, а в 1942 г. опубликовал данные химического анализа, указывающие, что этот материал в основном представляет собой водный магnezийный силикат. До развития современных методов исследования невозможно было правильно охарактеризовать этот минерал, в связи с чем в литературе под названием «сапонит» рассматривалось значительное число материалов. Росс и Керр [33] в 1931 г. установили, что сапонит является членом группы монтмориллонита с более высоким содержанием MgO. Росс и Хендрикс [25] в 1945 г. отнесли сапонит к монтмориллонитовой группе, в которой Al^{3+} почти полностью замещен Mg^{++} , а Si^{4+} частично замещен Al^{3+} .

В настоящее время термин «монтмориллонит» употребляется для обозначения всей группы глинистых минералов с разбухающей решеткой, за исключением вермикулита, а также как название отдельного минерального вида. В последнем случае этот термин обозначает конечный член группы монтмориллонита с высоким содержанием алюминия, незначительным замещением Al^{3+} на Mg^{++} и почти полным отсутствием замещения Si^{4+} на Al^{3+} . Недавно Мак-Эван [34] для группы глинистых минералов с разбухающей решеткой предложил термин «монтмориллоноид»; термин «монтмориллонит», по его мнению, должен отвечать только определенному минеральному виду.

Бертье [35] в 1827 г. предложил название «нонtronит» для обозначения материала, связанного с марганцевыми рудами из месторождения Аррондисмент в Нонтроне, близ деревни Сен-Парду, Франция. Химический анализ, произведенный Бертье, показал, что этот минерал представляет собой водный силикат железа. Коллинс [36] в 1877 г. первым обнаружил связь между нонtronитом и монтмориллонитом; кроме того, тождественность этих минералов была установлена Ларсеном и Штейгером [37], Россом и Керром [33], а также Грюнером [27]. В настоящее время термин «нонtronит» обозначает богатый железом конечный член монтмориллонитовой группы.

Название «вермикулит», происходящее от латинского слова «vermicularis», что значит разводить червей, было впервые употреблено Уэббом [38] в 1824 г. для обозначения материала из Милбери, штат Массачусетс, США. Вермикулиты рассматривались вначале как продукты изменения главным образом биотита и флогопита. Считали, что они близки к слюдам и что их химический состав колеблется в значительных пределах. До появления работ Грюнера [39], Хендрикса и Джефферсона [40] по исследованию структуры вермикулитов было неизвестно, является ли вермикулит самостоятельным минералом. Только совсем недавно

Мак-Эваном [41] было обнаружено присутствие дисперсного вермикулита в глинах в качестве глинистого минерала.

Вермикулиты обладают разбухающей решеткой, которая в отличие от решетки монтмориллонита разбухает только в ограниченной степени. Возможные колебания состава вермикулитов не изучены; известно лишь, что вермикулит всегда содержит значительное количество магния и закисного железа (частично и окисного). Присутствующий в его составе Mg^{++} является характерным обменным катионом. Подобно монтмориллонитам, вермикулиты обладают высокой способностью к катионному обмену. Иногда вермикулит может иметь такой же состав, как и монтмориллонит; в этом случае единственным различием между ними служит сравнительно большая величина вермикулитовых частиц в образце.

Термин «иллит» (от Иллинойс) был предложен Гримом, Брэм и Брэдли [42] в 1937 г. не как специфическое название отдельного глинистого минерала, а в качестве общего термина, обозначающего слюдоподобные глинистые минералы¹. Еще до 1937 г. многие исследователи отмечали широкое распространение слюдоподобных глинистых минералов в глинах; для обозначения последних были предложены различные названия, как, например, калийсодержащий глинистый минерал [33], серицитоподобный глинистый минерал [43], глиммертон [44]. Грим и другие [42] выдвинули ряд возражений против этих ранее предложенных названий; в настоящее время термин «иллит» широко признан и означает слюдоподобный глинистый минерал с межплоскостным расстоянием вдоль оси c , равным 10 \AA , и решеткой, не проявляющей способности к разбуханию.

Грим, Брэй и Брэдли [42] дали следующую общую формулу для иллита: $(OH)_4 K_y (Si_x \cdot Al_y) (Al_4 \cdot Fe_4 \cdot Mg_4 \cdot Mg_6) O_{20}$. В мусковите y равен 2, в то время как для иллита значение y меньше 2 и чаще всего находится в пределах от 1 до 1,5. Согласно этой формуле, иллит включает как триоктаэдрические, так и диоктаэдрические типы, причем не делается попытки провести границу между биотитовым и мусковитовым типами кристаллизации. Теперь название «иллит» общепризнано, и мы в настоящем руководстве будем пользоваться им для обозначения слюдястых глинистых минералов как диоктаэдрических, так и триоктаэдрических, кристаллизующихся по типу мусковита или биотита. Возможно, будущие, более детальные исследования глинистых минералов, входящих в группу иллита, покажут, что

¹ В русской литературе для обозначения слюдоподобных глинистых минералов чаще используют термин «гидрослюда», понимая под иллитом только гидромусковитовую ее разновидность. — *Прим. ред.*

целесообразно расчленить эту группу или даже ввести для ее характеристики другие, более крупные подразделения.

Росс и его сотрудники [25] для обозначения слюдоподобных глинистых минералов термин «иллит» предлагали заменить термином «бравайзит», так как последнее название появилось раньше. В действительности бравайзит является смесью [45] монтмориллонита и слюдоподобного глинистого минерала, в связи с чем он не может рассматриваться как отдельный минеральный вид. Гофман, Энделл и Вилм [46] вместо названия «иллит» предлагали употреблять название «сароспатит», но, как и в предыдущем случае, выяснилось [47], что этот материал, полученный из Сароспатака, Венгрия, оказался смесью глинистых минералов. Для новых групп глинистых минералов целесообразнее вводить новые названия, нежели пытаться пересматривать старые, особенно в тех случаях, когда старое название отменяет смеси минералов.

Термин «хлорит» был впервые введен Вернером [48] в 1800 г. для обозначения группы зеленых водных силикатов, которые близки к слюдам; в составе хлоритов весьма важную роль играет окисное железо. Под этим названием были описаны различные минералы, что создавало путаницу в определении характерных свойств и действительной принадлежности той или иной минеральной разновидности к этой группе.

Паулинг [49] и Мак-Мерчи [50] описали общие структурные особенности хлоритов, а Баршад [51] и Бриндли [52] детально разработали вопрос о связи хлоритов с другими слюдами и о колебаниях в структуре отдельных членов этого ряда. В структурном отношении хлориты представляют собой правильное переслаивание биотитовых слоев со слоями брусита; они явились первым примером образования более сложных структур из переслаивающихся слоев. В настоящее время известно, что для глинистых минералов подобное явление весьма обычно.

Только недавно Мак-Эваном [41] обнаружено, что хлориты являются важной составной частью многих глинистых материалов. Возможно, глинистые материалы гораздо более богаты хлоритами, чем известно в настоящее время. Определение хлоритов затруднено, особенно когда они находятся в небольших количествах и в смеси с другими глинистыми минералами, в частности с каолинитом.

Термины «сепиолит» и «меершаум» (морская пена) минералогии долгое время считали синонимами. Термин «меершаум» введен Вернером [53] в 1789 г. и в переводе с немецкого означает «морская пена», напоминая о легкости и цвете минерала. Термин «сепиолит» предложен Глокером [54] в 1847 г.; он происходит от греческого слова «сепия» (каракатица — животное, обладающее легким и пористым скелетом). Согласно Дэна [14], сепиолит

может изменяться от плотного, жирного на ощупь, до землистого или волокнистого. Дэна приписывает ему следующую формулу: $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$. Позднее Шеллер [55] установил, что формула этого минерала $4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ¹.

Название «пальгорскит» было впервые предложено Ферсманом [56]² для группы волокнистых водных силикатов, образующих изоморфный ряд с парамонтмориллонитом и сепиолитом в качестве конечных членов. Парамонтмориллонит — алюминиевый водный силикат, сходный с монтмориллонитом во всех отношениях, кроме волокнистой структуры; сепиолит — магниезный водный силикат. Лоншамбон [57], Мижен [58] и Де Лапаран [59] весьма детально изучили эту группу минералов, но, тем не менее, требуются дополнительные исследования для полного выявления их природы. Термин «пальгорскит» использовался также для обозначения сепиолита, в котором часть магния замещена алюминием. Лоншамбон [57] первый предположил, что минералы этого ряда обладают амфиболоподобной структурой, образованной сдвоенными цепями кремнекислородных тетраэдров, в то время как Лапаран [59] считал их аналогами слюды.

Название «аттапульгит» впервые было введено Лапараном [60] в 1935 г. для обозначения глинистого минерала, обнаруженного им в «фуллеровой земле» из Аттапалгеса, штат Джорджия, Куинси, штат Флорида, и Мормуарона, Франция. Брэдли [61] показал, что существенную часть структуры аттапульгита составляют кремнекислородные цепи амфиболового типа. Повидимому, аттапульгит следует классифицировать вместе с сепиолитом и пальгорскитом. Брэдли [61] дает следующую идеальную формулу аттапульгита: $(\text{OH})_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8 \cdot \text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, где магний в значительной степени замещен алюминием.

Можно предполагать, что минералы группы сепиолит-аттапульгит-пальгорскита гораздо более многочисленны и распространены шире, чем это считается в настоящее время. При минералогическом анализе глин их легко спутать друг с другом. Все эти минералы хорошо растворимы в кислотах и часто встречаются в известковых породах. Они разрушаются, когда определению глинистых минералов предшествует предварительная обработка в кислотах с целью растворения карбонатов.

СОМНИТЕЛЬНЫЕ И НЕПОДТВЕРЖДЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ ГЛИН

В литературе встречается много названий, отвечающих материалам, которые в основном состоят из водных силикатов алюминия и железа и обладают глиноподобными свойствами. Боль-

¹ О кристаллическом строении сепиолита см. [83]. — *Прим. ред.*

² Пальгорскит еще до Ферсмана был открыт Савченковым в 1862 г. (*Зап. мин. общ.*, 102, 1862). — *Прим. ред.*

шинство названий было предложено до развития рентгеновского дифракционного и дифференциального термического методов исследования на основе оптических и химических данных (последние работы показали, что этих данных может быть недостаточно для характеристики глинистых минералов; см. гл. 11). Вначале такие материалы считались самостоятельными минеральными видами. В настоящее время выяснено, что многие из них являются смесями отдельных минералов или идентичны другим минеральным видам, уже получившим названия раньше.

Недавно Керр и Гамильтон [62] опубликовали «Словарь названий глинистых минералов», в котором перечисляется большинство терминов, обозначающих глинистые минералы, и дается их первоначальное описание. Керр и Гамильтон отмечают работы, в которых эти названия появились впервые. В настоящей работе мы остановимся лишь на тех сомнительных или отвергнутых минералах, действительная природа которых еще не нашла всеобщего признания среди минералогов, геологов, агрономов и других исследователей глинистых материалов.

Материал из черных карбонатных сланцев близ Сент-Этьенна, Франция, — леверрьерит, названный в честь горного инженера Ле Веррьера; впервые был описан Термье [63] в 1890 г. Дэна [14] в 1892 г. обнаружил, что леверрьерит идентичен каолиниту; несколько позже (в 1916 г.) к тому же выводу пришел Кайе [64]. Росс и Керр [2] в 1934 г. при исследовании леверрьерита подтвердили это предположение. Де Лапаран [65] в 1934 г. вновь исследовал эти образцы и обнаружил, что они состоят из чередующихся слоев каолинита и мусковита¹. Несомненно, название леверрьерит надо упразднить. Однако оно все еще встречается даже в некоторых совсем недавно изданных учебниках по минералогии.

Термин «бейделлит» впервые был употреблен Ларсеном и Уэрри [66] в 1925 г. для обозначения глинистого минерала, встречающегося в глинах из трещин на руднике Бейделл, штат Колорадо. Вначале, в 1917 г., авторы описали этот минерал как леверрьерит. На основании последующих исследований они выдвинули предположение, что это самостоятельный минеральный вид, являющийся членом монтмориллонитовой группы и отличающийся от типичного монтмориллонита более низким молекулярным отношением кремнезема к глинозему (около 3 вместо 4) и несколько более высоким показателем преломления.

Ларсен и Уэрри производили свои исследования до развития рентгеновского дифракционного и дифференциального термического методов исследования, и их определения были основаны лишь на оптических, химических и термических данных. Грим

¹ Аналогичной смесью является и алушит [84]. — *Прим. ред.*

и Роулэнд [45], основываясь на данных рентгеновского дифракционного и дифференциального термического анализов, пришли к выводу, что бейделлит является смесью глинистых минералов. Так, например, образец из Намикипа, штат Мексико, считавшийся по оптическим данным бейделлитом, является смесью, состоящей из галлуазита, лимонита и небольшого количества иллита.

В ранний период исследования глинистых минералов, в 30-х гг., большое количество образцов было определено как бейделлит. Эти определения были сделаны на основании аналитических методов, которые с современной точки зрения не могут считаться надежными, а также на основе оптических измерений, не всегда достаточных для этих целей. При применении методов рентгеновской дифракции не были использованы отражения под малыми углами, что, как теперь известно, наиболее важно для идентификации глинистых минералов. Определения небольших количеств монтмориллонита в смеси с другими глинистыми минералами были не надежны, так как производились без обработки гликолем. Более поздние исследования показывают, что большое количество образцов, определенных ранее как бейделлит, в действительности являются смесями, во многих случаях состоящими из чередующихся слоев иллита и монтмориллонита. В связи с этим ряд исследователей, в том числе и автор, считают, что термин «бейделлит» следует изъять из терминологии глинистых минералов. Недавно Росс и Хендрикс [25] предложили рассматривать бейделлит как член монтмориллонитовой группы, в котором почти отсутствуют магний и железо и который обладает способностью к катионному обмену вследствие замещения Si^{4+} , на Al^{3+} . Это в основном соответствует первоначальному определению Ларсена и Уэрри [66]. Однако, в связи с другим значением этого термина в прошлом, следует считать целесообразным во избежание путаницы отбросить его совсем.

Термин «монотермит» был предложен Белянкиным [68] в 1938 г. для обозначения материала из Часов Яра, СССР, который обнаружил одну высокотемпературную реакцию при температуре около 550° и имел химический состав $2\text{ROAl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Этот термин употребляется только в СССР, где он за последнее время стал более широко применяться. Седлецкий [69] недавно нашел, что монотермит встречается в продуктах выветривания некоторых сланцев Донбасса. Исходя из опубликованных данных невозможно с уверенностью установить, является ли этот минерал самостоятельным минеральным видом и, если это так, к какой группе глинистых минералов его следует отнести. Однако имеющиеся данные заставляют предполагать, что рассматриваемый минерал является смесью, содержащей главным образом иллит и каолинит,

Термин «гедройцит» для обозначения минерального вида был предложен Седлецким [70] в 1939 г. В 1941 г. [71] гедройцит был более детально описан как материал, характерный для многих щелочных почв. Название дано в честь Гедройца, известного русского почвовода. Седлецкий дает гедройциту следующую формулу: $6(K \cdot Na)_2O \cdot 5Al_2O_3 \cdot 14SiO_2 \cdot 12H_2O$, рассматривая его как члена группы вермикулита. Он считает, что гедройцит — это вермикулит, в котором магний замещен калием и натрием. Как и в случае монотермита, материал, названный гедройцитом, не изучался за пределами СССР; его достоверность и положение среди других минералов точно не установлены.

Термин «фолерит» был впервые введен Гуиллемином [72] в 1825 г. для обозначения минерала из Рив-де-Гир, Франция. Первоначальное его описание во многом неясно. Тот же материал, детально описанный Де Клуазо [73] в 1862 г., обнаруживает сходство с каолинитом. Росс и Керр [2] в 1931 г. с определенностью показали, что фолерит идентичен каолиниту или одному из минералов каолиновой группы, и предложили упразднить этот термин.

Линдгрэн и Хиллебранд [74] в 1904 г. впервые описали под названием «моренсит» материал из Моренси, штат Аризона, который они охарактеризовали как коричнево-желтый водный силикат железа, содержащий также магний, кальций и алюминий. Грюнер [27] показал, что по своей структуре этот минерал ничем не отличается от нонтронита.

Название «целадонит» было предложено Глоксером [75] в 1947 г. для обозначения мягкого серо-зеленого минерала, представляющего собой по составу водный силикат железа, магния и калия.

Термин «целадонит» в переводе с французского означает «морская зелень». Подобный материал был описан в 1783 г. Де Лишем [76] под названием «tergraverti» и в 1788 г. Гофманном [77] под названием «grunerde». Гендрикс и Росс показали [78] в 1941 г., что целадонит и глауконит весьма сходны по своей структуре. Первоначальные образцы целадонита были получены из миндалевидных включений, в связи с чем Росс и Гамильтон [62] считают уместным сохранить название «целадонит», так как этот термин означает материал другого происхождения, нежели глауконит.

Фаратсихит впервые был описан Лакруа [79] в 1914 г. из Фаратсихо, Мадагаскар. Первоначальные образцы, согласно описанию Лакруа, имели бледножелтый цвет и представляли собой по составу водный силикат алюминия и железа. На основе данных рентгеновского дифракционного анализа Грюнер [27] показал, что некоторые образцы этого минерала идентичны нонтрониту; Хендрикс [80], исследуя другие образцы, опре-

делил, что они представляют собой смесь каолинита и нонтронита.

В 1940 г. Седлецкий и Юсупова [81] описали минерал из юрских отложений близ Ташкента, СССР, назвав его аблыкитом. Этот материал по характеру дегидратации напоминает галлуазит, но отличается от него по своей рентгеновской дифракционной картине. Эти данные, однако, недостаточны для того, чтобы установить, действительно ли это самостоятельный минерал и к какой группе глинистых минералов он принадлежит.

Хлоропал, что означает зеленый опал, впервые был описан Бернарди и Брандесом [82] в 1822 г. по образцам из Унгвара, Венгрия. Грюнер [27], а также Росс и Хендрикс [25] показали, что хлоропал тождественен монтмориллониту с большим содержанием железа. Название «хлоропал» появилось раньше, чем название «нонтронит», но термин «нонтронит» стал общепризнанным для обозначения этого минерала. К тому же термин «хлоропал» неудобен, так как он ошибочно заставляет предполагать, что этот минерал является разновидностью опала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stromeyer F., Hausmann J. F. L., *Göttingische Gelehrte Anzeigen*, 2, 125, (1816).
2. Röss C. S., Kerr P. F., The kaolin minerals, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 165E, 151—175 (1931).
3. Johnson S. W., Blake J. M., On kaolinite and pholerite, *Am. J. Sci.*, ser. 2, 43, 351—361 (1867).
4. Brongniart A., *Traité élémentaire de minéralogie*, 1, 506, Paris, 1807.
5. Des Cloizeaux A., *Supplement to manual of mineralogy*, 1, 548—549, Paris, 1862.
6. Dick A. B., Supplementary note on the mineral kaolinite, *Min. Mag.* 15, 127 (1908).
7. Mellor J. W., Do fireclays contain halloysite or clayite? *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, 16, 83 (1916).
8. Breithaupt A., Bestimmung neuer Mineralien, *J. Prakt. Chem.*, 15, 329 (1838).
9. Smirnoff W. P., Ueber ein Verwitterungsprodukt des Augits, *Z. Krist.*, 43, 338—346 (1907).
10. Brindley G. W., Bobinson K., Randomness in the structures of the kaolinitic clay minerals, *Trans. Faraday Soc.*, 42B, 198—205 (1946).
11. Brindley G. W., Structural relationships in the kaolin group of minerals, presented before *Intern. Geol. Congr.*, London (1948).
12. Brindley G. W., The kaolin minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Ch. III, 32—75; *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Есть русский перевод: Бриндли Г. В., Каолиновые мине-

- ралы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 1955).
13. Berthier P., Analyse de l'halloysite, *Ann. Chim. et Phys.*, **32**, 332—335 (1826).
 14. Dana J. D., System of mineralogy, 6th ed., Wiley, New York, 1914.
 15. Ross C. S., Kerr P. E., Halloysite and allophane, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 185G*, 135—148 (1934).
 16. Hofmann U., Endell K., Wilm D., Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton, *Angew. Chem.*, **47**, 539—547 (1934).
 17. Mehmel M., Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit, *Z. Krist.*, **90**, 35—43 (1935).
 18. Correns C. W., Mehmel M., Ueber die optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit, *Z. Krist.*, **94**, 337—348 (1936).
 19. Alexander L. T., Faust G., Hendricks S. B., Insley H., Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, *Am. Min.*, **28**, 1—18 (1943).
 20. MacEwan D. M. C., Halloysite nomenclature, *Min. Mag.*, **28**, 36—44 (1947).
 21. Brindley G. W. et al., The nomenclature of the clay minerals, *Am. Min.*, **36**, 370—371 (1951).
 22. Damour A. A., Salvetat D., Et analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon, *Ann. Chim. et Phys.*; sér. 3, **21**, 376—383 (1847).
 23. Le Châtelier H., De l'action de la chaleur sur les argiles, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **10**, 204—211 (1887).
 24. Ross C. S., Shannon E. V., Minerals of bentonite and related clays and their physical properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, **9**, 77—96 (1926).
 25. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205B*, 23—79 (1945).
 26. Hofmann U., Endell K., Wilm D., Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit, *Z. Krist.*, **86**, 340—347 (1933).
 27. Gruner J. W., Structural relations of nontronites and montmorillonites, *Am. Min.*, **20**, 475—483 (1935).
 28. Marshall C. E., Layer lattices and base-exchange clays, *Z. Krist.*, **91**, 433—449 (1935).
 29. Cronstedt A., Mineralogie, Stockholm, 1758 (English translation by Magellan, John Hyacinth, London, 1788).
 30. Kerr P. F., Montmorillonite or smectite as constituents of Fuller's earth and bentonite, *Am. Min.*, **17**, 192—198 (1932).
 31. Svanberg A., Saponit, *Akad. Handl. Stockholm*, 153 (1840).
 32. Svanberg A., Saponit, *Ann. Phys. Chem. (Poggendorff)*, **57**, 165—170 (1842).
 33. Ross C. S., Kerr P. F., The clay minerals and their identity, *J. Sediment. Petrol.*, **1**, 55—65 (1931).

34. MacEwan D. M. C., The montmorillonite minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Ch. IV, 86—187, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Мак Эван Д. М. К., Монтморилюнитовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 103—159, 1955).
35. Berthier P., Nontronite nouveau minéral, *Ann. Chim. et Phys.*, **36**, 22—24 (1827).
36. Collins J. H., Remarks on gramenite from smallcombe and the chlorop. group of minerals, *Min. Mag.*, **1**, 67—82 (1877).
37. Larsen E. S., Steiger G., Dehydration and optical studies of alunogen, nontronite and griffithite, *Am. J. Sci.*, ser. 5, **15**, 1—19 (1928).
38. Webb T. H., Miscellaneous localities of minerals, *Am. J. Sci.*, **7**, 55—62 (1824).
39. Gruner J. W., Vermiculite and hydrobiotite structures, *Am. Min.*, **14**, 557—575 (1934).
40. Hendricks S. B., Jefferson M. E., Crystal structure of vermiculite and mixed vermiculite-chlorites, *Am. Min.*, **23**, 851—862 (1938).
41. MacEwan D. M. C., Chlorites and vermiculites in soil clays, *Verre Silicates Ind.*, **13**, 41—46 (1948).
42. Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F., The mica in argillaceous sediments, *Am. Min.*, **22**, 813—829 (1937).
43. Grim R. E., Petrology of Pennsylvanian shales and noncalcareous under clays associated with Illinois coals, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 113—119, 129—134, 170—176 (1935).
44. Endell K., Hofmann U., Maegdefrau E., Ueber die Natur des Tonanteils in Rohstoffen der deutschen Zementindustrie, *Zement*, **24**, 625—632 (1935).
45. Grim R. E., Rowland R. A., Differential thermal analyses of clay Minerals and other hydrous Minerals, *Am. Min.*, **27**, 746—761 (1942).
46. Hofmann U., Endell J., Maegdefrau E., Specific identity of the micaceous clay mineral sarospatite, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **24**, 339—344 (1943).
47. Grim R. E., Bradley W. F., Brown G., The mica clay minerals X-ray identification and structure of the clay minerals, Ch. V, 138—172 *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Грим Р. Е., Брэдли В. Ф., Браун Г., Слюдистые минералы глин (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 160—190, 1955).
48. Werner A. G., см. Dana J. D., System of mineralogy, 6th ed., 643, 1914
49. Pauling Л., Structure of chlorites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **16**, 578—582 (1930).
50. McMurchy R. C., Structure of chlorites, *Z. Krist.*, **88**, 420—432 (1934)
51. Barshad I., Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange relations, X-ray analyses, differential thermal curves and water content, *Am. Min.*, **33**, 655—678 (1948).

52. Brindley G. W., Robinson K., The chlorite minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Ch. VI, 173—198, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Робинсон К., Хлоритовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 191—216, 1955).
53. Werner A. G., Letztes mineral system, Notes by Hofmann, *Bergm. J.*, 1, 377 (1789).
54. Glocker E. F., *Generum et Specierum Mineralium secundum Ordines Naturales digestorum Synopsis*, Halle, 1847.
55. Schaller W. T., The chemical composition of sepiolite (Meerschaum), *Am. Min.*, 21, 202—210 (1936).
56. Ферсман А. Е., Исследования магнезиальных силикатов. *Изв. Росс. АН* (Петроград), сер. 8, 32, 323—365 (1913).
57. Longchambon H., Sur certaines caractéristiques de la sepiolite d'Ampandrava et la formule des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 60, 232—276 (1937).
58. Migeon G., Contribution a l'étude de la définition des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 59, 6—133 (1936).
59. De Lapparent J., The relation of the sepiolite-attapulgitic series of phyllic silicates of the mica type, *Compt. rend.*, 203, 482—484 (1936).
60. De Lapparent J., Formula and structure of attapulgitic, *Compt. rend.*, 202, 1728—1731 (1936).
61. Bradley W. F., The structural scheme of attapulgitic, *Am. Min.*, 25, 405—410 (1940).
62. Kerr P. F., Hamilton P. K., Glossary of clay mineral names, Rept. No. 1, *Am. Petrol. Inst. Project 49*, Columbia Univ., New York (1948).
63. Termier P., Etude sur la leverrierite, *Ann. Mines*, 17, 372—398 (1890).
64. Cayeux L., Introduction a la étude petrographique des roches sédimentaires, *Mém. Service Carte Géol. France*, 230—232 (1916).
65. De Lapparent J., Constitution et origine de la leverrierite, *Compt. rend.*, 198, 669—671 (1934).
66. Larsen E. S., Wherry E. T., Beidellite — a new mineral name, *J. Wash. Acad. Sci.*, 15, 465—466 (1925).
67. Larsen E. S., Wherry E. T., Leverrierite from Colorado, *J. Wash. Acad. Sci.*, 7, 208—217 (1917).
68. Белянкин Д. С., О характеристике минерала монотемрита, *ДАН СССР*, 18, 673—676 (1938).
69. Седлецкий И. Д., Минералогия белых глин Ростовской области, *ДАН СССР*, 69, 69—72 (1949).
70. Седлецкий И. Д., Гедройцит в щелочных почвах, *ДАН СССР*, 23, 565—568 (1939).
71. Седлецкий И. Д., Характеристика минерала гедройцита, *ДАН СССР*, 27, 308—311 (1941).
72. Guillemin A., Sur la pholerite, *Ann. Mines*, 11, 489 (1825).
73. Des Cloizeaux A., *Manuel de minéralogie*, 1, 190, Paris, 1862.

74. Lindgren W., Hillebrand W. F., Minerals from the Clifton, Morenci District, Arizona, *Am. J. Sci.*, ser. 4, 18, 448—460 (1904).
 75. Glocker E. F., *Generum et Specierum mineralium Secundum ordines naturales Digestorum Synopsis*, 193, Halle, 1847.
 76. DeLish R., *Cristallographie ou description des formes propres à tous les corps du regne minéral*, 2, 502, Paris (1783).
 77. Hofmann C., *Bergmannisches Journal*, 519 (1788).
 78. Hendricks S. B., Ross C. S., Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite, *Am. Min.*, 26, 683—708 (1941).
 79. Lacroix A. A., Sur l'opale et sur une nouvelle espèce minérale (faratsihite) de Faratsiho, Madagascar, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 37, 231—236 (1914).
 80. Hendricks S. B., Random structures of layer minerals as illustrated by Cronstedite ($2\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Possible iron content of kaolin, *Am. Min.*, 24, 329—539 (1939).
 81. Седлецкий И. Д., Юсупова С., Глинистые минералы, близкие к галлуазиту, *ДАН СССР*, 26, 944—947 (1940).
 82. Bernhardt J. J., Brandes R., Mineralogische-chemische Untersuchungen zwei neuer ungarisches Mineralien des Muschligen und des erdigen Chloropals, *J. Chem. Phys.*, 5, 29 (1882).
- Nagy B., Bradley W. F. *, The structural scheme of sepiolite, *Am. Min.*, 40, № 9—10, 885—892 (1955).
- Логвиненко Н. В., Франк-Каменецкий В. А. *, О так называемом алушитите, *ДАН СССР*, 105, № 3, 554—557 (1955).

* Дополнение редактора.

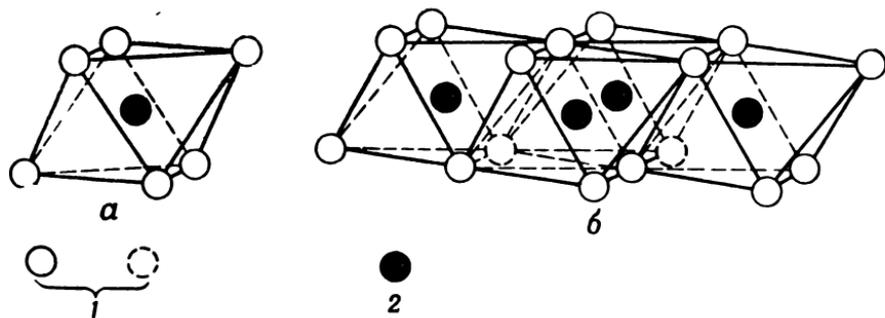
ГЛАВА 4

СТРУКТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Атомные структуры обычно встречающихся глинистых минералов были весьма детально определены в результате работ многочисленных исследователей, которые при этом основывались на обобщениях Паулинга [1], сделанных им для структуры слюд и родственных им слоистых минералов.

В основе строения атомных решеток большинства глинистых минералов лежат два структурных элемента. Один структурный элемент состоит из двух слоев плотноупакованных атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми в октаэдрической координации расположены атомы алюминия, железа или



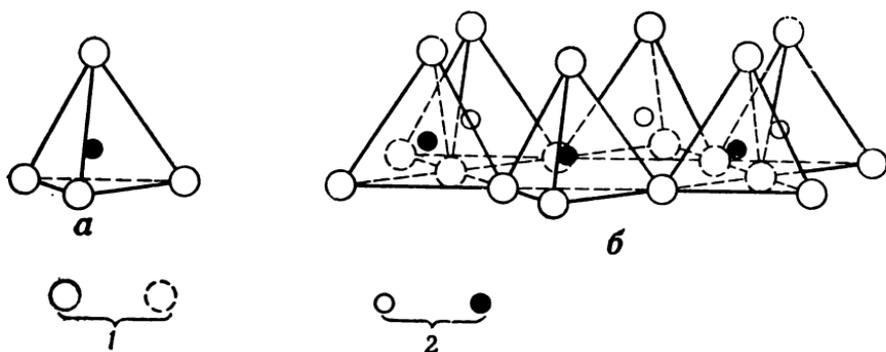
Фиг. 1. Схематическое изображение отдельного октаэдра (а) и октаэдрической сетки структуры (б).

1 — гидроксилы; 2 — алюминий, магний и т. д.

магния, так что они равноудалены от 6 кислорода или гидроксильных (фиг. 1). Если в этих положениях находятся атомы алюминия, они заполняют лишь две трети всех возможных положений, чтобы уравновесить структуру, которая в этом случае является структурой гидраргиллита и имеет формулу $Al_2(OH)_6$. При наличии магния заполненными оказываются все положения; уравновешенная структура является в этом случае структурой брусита и характеризуется формулой $Mg_3(OH)_6$. Обычно расстояние $O-O$ равно $2,60 \text{ \AA}$, а расстояние $OH-OH$ обычно 3 \AA , однако в данном структурном элементе расстояние $OH-OH$ имеет

величину $2,94 \text{ \AA}$, и пространство, доступное для иона в октаэдрической координации, имеет размер примерно $0,61 \text{ \AA}$. Толщина этого структурного элемента в структурах глинистых минералов равна $5,06 \text{ \AA}$

Второй элемент структуры построен из кремнекислородных тетраэдров. В каждом тетраэдре атом кремния равноудален от четырех атомов кислорода или гидроксильных групп в зависимости от требований баланса структуры, образованной тетраэдрами с атомами кремния в их центрах. Тетраэдрические группы кремнезема расположены в форме бесконечно повторяющейся гексагональной сетки, образующей слой состава $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ (фиг. 2).



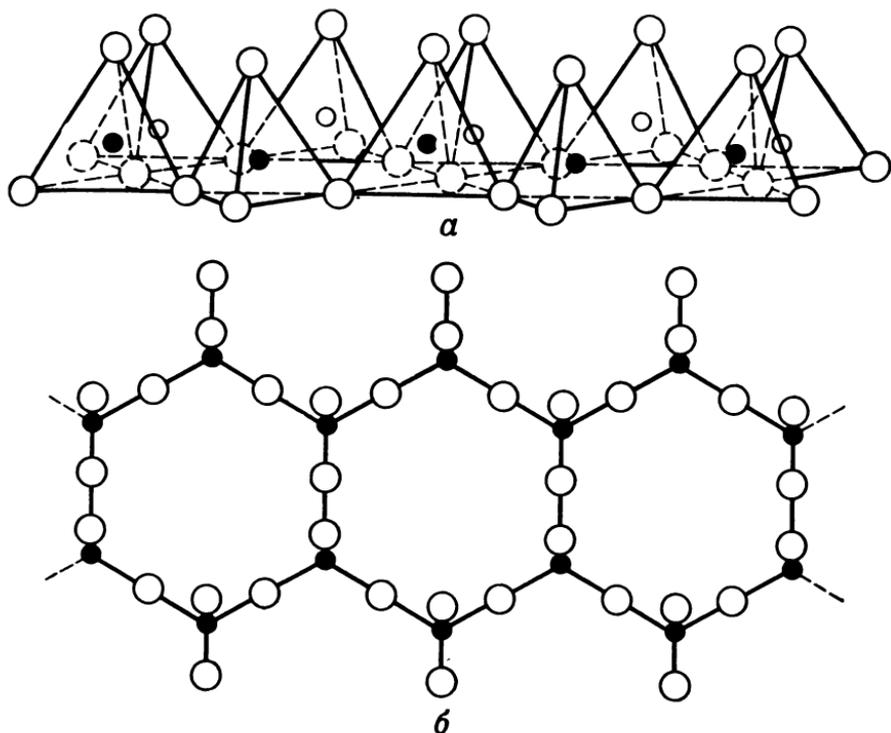
Фиг. 2. Схематическое изображение отдельного кремнекислородного тетраэдра (а) и сетки кремнекислородных тетраэдров, расположенных по гексагональному мотиву (б).

1 — атомы кислорода; 2 — атомы кремния.

Тетраэдры расположены так, что вершины каждого из них направлены в одну и ту же сторону, а основания находятся в одной и той же плоскости. В структуре этого слоя можно выделить три уровня. На первом уровне в виде ажурной сетки находятся атомы кислорода. На втором уровне находятся атомы кремния, каждый из которых лежит в выемке, образованной тремя соприкасающимися атомами кислорода первого уровня, вследствие чего они в своей совокупности образуют гексагональную сетку. На третьем уровне находятся гидроксильные группы, причем каждый гидроксил расположен в вершине тетраэдра прямо над атомом кремния. Нецентрированная гексагональная сетка может рассматриваться как образованная тремя системами рядов атомов кислорода, пересекающихся под углом в 120° . Расстояние O—O в тетраэдрическом слое равно $2,55 \text{ \AA}$, а пространство, доступное для иона, в тетраэдрической координации имеет размер

примерно в 0,55 Å. Толщина этого структурного элемента в структурах глинистых минералов 4,93 Å; каждый из них имеет расстояние от центра до центра примерно 2,1 Å.

Некоторые глинистые минералы являются волокнистыми и построены из структурных элементов, отличных от описанных



Фиг. 3. Схематическое изображение двойных цепей кремнекислородных тетраэдров, характерных для амфиболового структурного типа глинистых минералов.

a — в перспективе; *b* — в проекции на плоскость основания тетраэдров.

выше. По своим структурным особенностям эти минералы подобны амфиболом, и их основные структурные элементы состоят из кремниевых тетраэдров, расположенных в форме двойной цепи состава Si_4O_{11} , как показано на фиг. 3. Структура этого элемента подобна структуре слоя из кремнекислородных тетраэдров в слоистых минералах с тем лишь отличием, что она имеет бесконечную протяженность только в одном направлении. В другом направлении она распространена лишь примерно на 11,5 Å.

Цепи связаны вместе атомами алюминия или магния, расположенными так, что каждый из них окружен шестью «актив-

ными» атомами кислорода. Активными являются те атомы кислорода, которые имеют лишь одну связь с кремнием и, следовательно, находятся на краях цепей и в вершинах тетраэдров.

АЛЛОФАНОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

По данным рентгеновской диффракции аллофановые глинистые минералы являются аморфными [2]. Представляется вероятным, что в аллофанах кремний в тетраэдрической координации и металлические ионы в октаэдрической координации расположены беспорядочно, без какой-либо симметрии. Подобное беспорядочное расположение кремнекислородных тетраэдров, алюминиевых октаэдров и других каких-либо структурных единиц (например, тетраэдров фосфора), повидимому, соответствует действительности в большей степени, чем полностью неупорядоченная совокупность атомов.

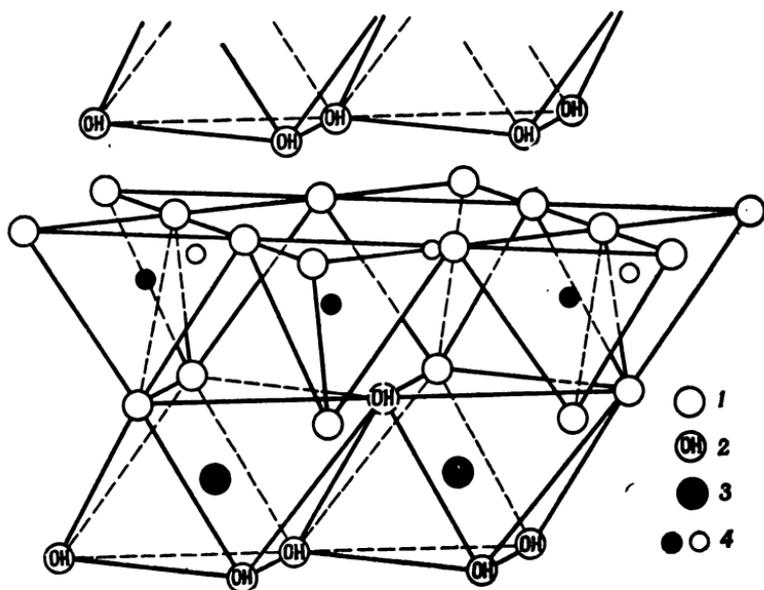
Пока еще осуществлено очень мало тщательных исследований аллофанов, и пределы изменения их химического состава неизвестны. Изучение, в частности, затрудняется тем, что не найдены способы отделения их от примесей кристаллического вещества.

КАОЛИНИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Структура каолинита в основных чертах была впервые предложена Паулингом [3]. Более подробно она разработана Грюнером [4], а позже пересмотрена Бриндли с сотрудниками [5, 6]. Каолинит имеет слоистую структуру. Каждый из слоев состоит из одной кремнекислородной тетраэдрической сетки и одной алюмоокислородной (точнее, алюмоокислородно-гидроксильной) октаэдрической сетки, сочлененных в единый слой так, что вершины тетраэдров примыкают к вершинам октаэдров (фиг. 4). Все вершины кремнекислородных тетраэдров направлены в одну и ту же сторону — по направлению к середине структурного элемента, образованного кремнекислородным и октаэдрическим слоями. Размеры слоев тетраэдрической и октаэдрической частей весьма близки друг другу по величине периодов a и b , что и благоприятствует образованию октаэдрически-тетраэдрических слоев. Для этого требуются лишь незначительные изменения межатомных расстояний, причем возможна некоторая тенденция к изгибу слоев, образующих каолинит, хотя большие кристаллы подобного типа маловероятны.

В слое атомов, который является общим для октаэдрических и тетраэдрических групп, две трети атомов разделяются кремнием и алюминием, вследствие чего в этих положениях могут быть атомы O, но не группы OH. В октаэдрической сетке атомами алюминия заполнены лишь две трети всех возможных

положений, так что существуют три варианта заселения октаэдрической сетки этими атомами. Можно полагать, что атомы алюминия помещены так, что каждые два атома алюминия разделены сверху и снизу группой OH, распределяясь, таким образом, в средней плоскости октаэдрического слоя по гексагональному



Фиг. 4. Схематическое изображение структуры каолинитового слоя (по Грюнеру [4]).

1 — атомы кислорода; 2 — гидроксилы; 3 — атомы алюминия; 4 — атомы кремния.

мотиву. Группы OH расположены так, что каждая группа OH находится прямо под «дыркой» гексагональной сетки атомов кислорода в тетраэдрическом слое.

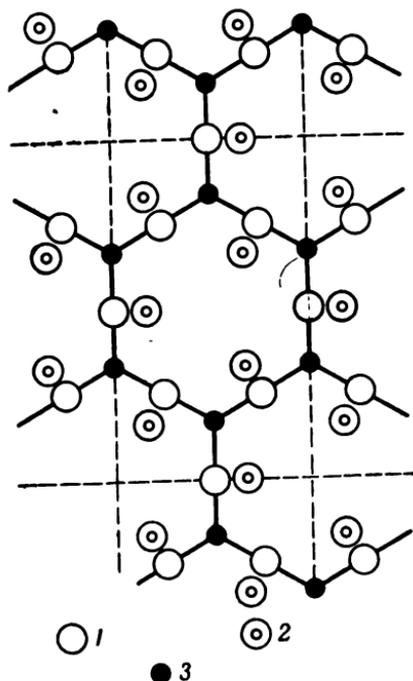
Слои имеют следующее распределение зарядов:

6O^{--}	12	+	-
4Si^{+4}	16	+	
$4\text{O}^{--} + 2(\text{OH})^{-}$	10	-	(слой атомов, общий для тетраэдрической и октаэдрической сеток)
4Al^{3+}	12	+	
$6(\text{OH})^{-}$	6	-	

В пределах всего структурного элемента заряды уравновешены. Соответствующая структурная формула имеет вид $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$, чему соответствует следующий теоретический состав, выраженный в процентном содержании окислов: SiO_2 46,54%; Al_2O_3 39,50%; H_2O 13,96%. Данные анализов [7] большого

числа образцов каолининовых минералов показали, что для них характерны крайне незначительные замещения в пределах рассмотренной выше структуры. В редких случаях для сравнительно структурно несовершенных разновидностей (см. стр. 68) можно с очевидностью предполагать весьма небольшую степень замещения алюминия железом или титаном.

Минералы каолининовой группы состоят из слоевых структурных элементов вышеописанного типа, непрерывных в направле-



Фиг. 5. Проекция атомов О и групп ОН смежных каолининовых слоев на плоскость (001), иллюстрирующая закон их наложения в каолините (по Бриндли и Робинсону [8]).

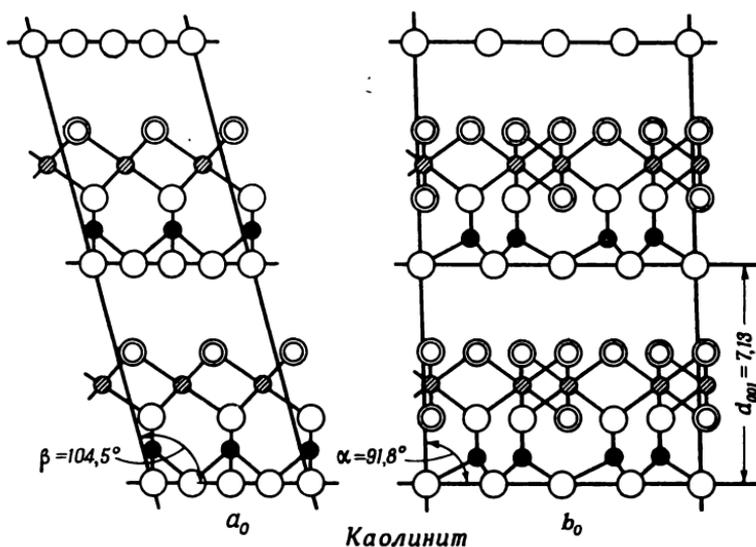
1 — кислород; 2 — гидроксилы; 3 — кремний.

ниях a и b и наложенных один на другой в направлении c . Различия между членами этой группы определяются характером наложения слоев друг на друга, а также, вероятно, положением атомов алюминия в тех позициях, которые для них возможны в октаэдрической сетке.

Для случая собственно каолинита Бриндли [6], исследуя форму наложения слоев, установил следующие положения. Минерал является триклинным $a = 5,16 \text{ \AA}$; $b = 8,94 \text{ \AA}$; $c = 7,38 \text{ \AA}$; $\alpha = 91,8^\circ$; $\beta = 104,5^\circ$; $\gamma = 90^\circ$; пространственная группа $C_s^1 = C_c$. Последовательные структурные слои расположены так, что атомы кислорода и группы ОН прилегающих слоев сближены по парно. Такое положение может быть получено несколькими путями: 1) при помещении одного слоя прямо над другим, так что ось c перпендикулярна плоскости ab , или 2) при смещении соседних слоев относительно

друг друга в направлении осей a или b на величину $na_0/6$ или $tb_0/6$, где n и t являются целыми числами, а a_0 и b_0 — размеры элементарной ячейки. В соответствии с углами α и β смещения для каолинита характеризуются числами $m = 0$ и $n = 2$. Относительное положение атомов О базальной плоскости и расположенных над ними групп ОН показано на фиг. 5. Наложение структурных слоев вдоль осей a и b показано на фиг. 6.

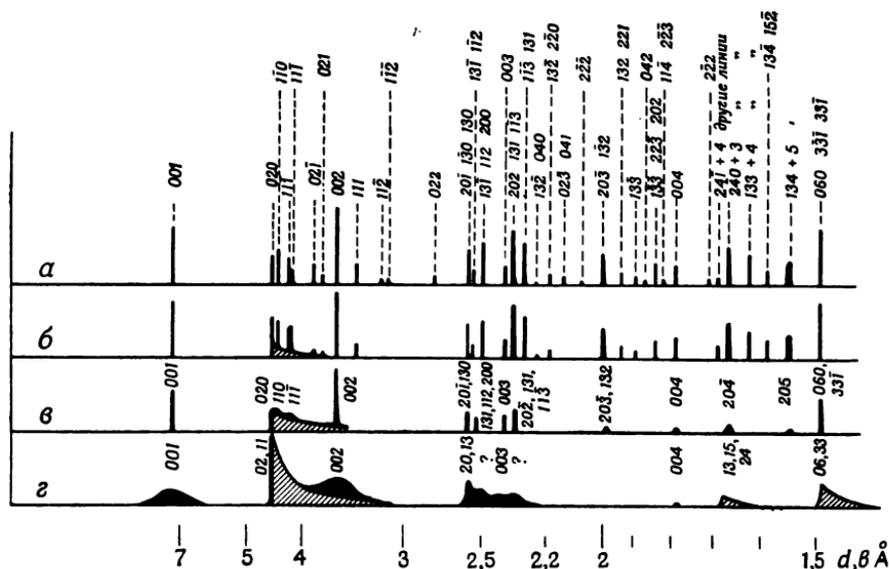
В связи с наложением уровней О и ОН в прилегающих структурных элементах эти элементы сцеплены весьма прочно благодаря водородной связи между слоями. Плоскость между структурными слоями является плоскостью спайности. Однако у каолинита спайность менее совершенна, чем у других глинистых минералов, у которых в граничных поверхностях расположены только атомы О и отсутствует, таким образом, водородная связь. Многие



Фиг. 6. Наложение структурных слоев каолинита, наблюдаемое вдоль осей a и b (по Бриндли [6]).

исследователи [8—10] установили факт существования каолинитового минерала, обладающего менее совершенной степенью окристаллизованности, чем описанный выше хорошо окристаллизованный каолинитовый минерал. Бриндли с сотрудниками [6, 8] подробно исследовали некоторые образцы каолинита со сравнительно несовершенной степенью окристаллизованности и показали, что образцы из английских огнеупорных глин по сравнению с обычным каолинитом характеризуются меньшим количеством рефлексов на рентгенограммах. Согласно их данным, эти рефлексы могут быть проиндексированы на основе моноклинной симметрии решетки и элементарной ячейки с теми же размерами, как у каолинита, но с $\alpha = 90^\circ$. Они также установили, что структура таких образцов весьма неупорядочена в направлении оси b , где слои беспорядочно смещены на различные целые кратные $b_0/3$. Расположение в направлении оси a является таким же, как у каолинита. Бриндли и другие считают, что некоторая неупорядочен-

ность существует также в распределении атомов алюминия по октаэдрическим положениям. Межплоскостные расстояния (от $7,15 \text{ \AA}$ до $7,20 \text{ \AA}$) для плохо окристаллизованных каолинитов несколько больше, чем для хорошо окристаллизованных каолинитов, что указывает на возможность присутствия между каолиновыми структурными элементами незначительного количества H_2O . Данные дегидратации в какой-то мере подтверждают это предположение (см. стр. 248). Рентгенографическая характеристика плохо



Фиг. 7. Схематическое изображение рентгенограмм хорошо окристаллизованного каолинита (*a* и *б*), плохо окристаллизованного каолинита (*в*) и галлузита, содержащего $2\text{H}_2\text{O}$ (*г*) (по Бриндли и Робинсону [8]).

окристаллизованного каолинита в сопоставлении с такой же характеристикой хорошо окристаллизованного каолинита дана на фиг. 7. Бриндли [11] предложил для такого плохо окристаллизованного каолинита наименование меллорит, а Робертс [12] для подобного же вещества предложил название левизит. Однако, поскольку существуют, возможно, все градации от хорошо окристаллизованного каолинита до образцов с полной неупорядоченностью структуры в направлении оси *b* и в заселении положений алюминия, не имеет смысла применять подобные специальные наименования.

Имеющиеся данные показывают, что в плохо окристаллизованных каолинитах возможны незначительные замещения атомов алюминия атомами титана или железа. Подобные замещения,

повидимому, касаются только каолинитов с несовершенной структурой. Правда, с достоверностью не установлено, входят ли атомы титана в структуру, поскольку такие минералы, как анатаз, являются почти неизменно ничтожной примесью каолинов.

Диккит [13] и накрит [14] имеют структуры, до некоторой степени сходные со структурой каолинита, и обычно причисляются к глинистым минералам, хотя и редко обнаруживаются в глинах. Так же как и каолинит, они построены из слоев, состоящих из одного алюмоокислородного и одного кремнекислородного слоя; все эти минералы отличаются лишь характером пространственного наложения слоев. В дикките [13, 15, 16] элементарная ячейка распространена на два структурных слоя. Точная форма наложения слоев пока не установлена. Параметры минерала лучше всего отвечают структуре, характеризующейся смещениями смежных слоев $na_0/6$ при $n = 1$ в направлении оси a и $mb_0/6$ при $m = 3$ в направлении оси b . Возможно также смещение с $m = 1$, но оно является менее вероятным. Следует, однако, отметить, что смещения с $m = 1$ или $m = 3$ полностью не подтверждаются данными диффракционного анализа. Согласно Грюнеру [13] этот минерал является моноклинным, $a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 8,96 \text{ \AA}$, $c = 14,45 \text{ \AA}$, $\beta = 96^\circ 50'$; его пространственная группа $C_s^1 - C_c$.

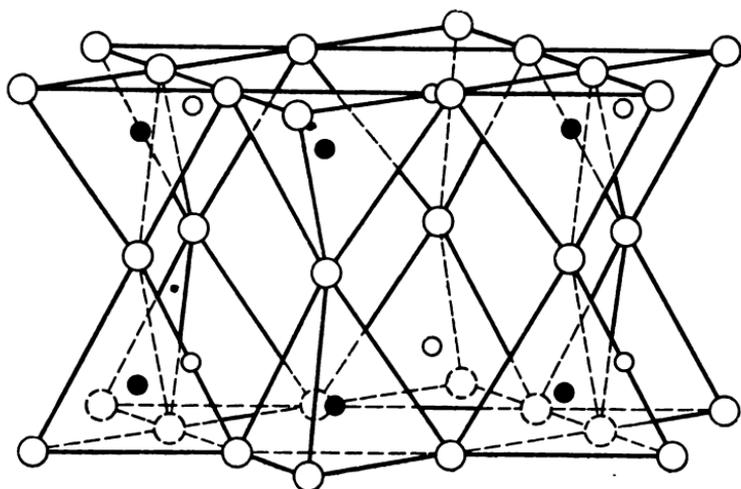
Элементарная ячейка накрита распространяется на 6 структурных слоев, каждый из которых имеет такое же строение как у каолинита. Согласно Хендриксу [17], элементарная ячейка накрита характеризуется следующими размерами: $a = 5,15 \text{ \AA}$, $b = 8,96 \text{ \AA}$, $c = 43 \text{ \AA}$ и $\beta = 90^\circ 20'$, так что структура в некотором приближении имеет ромбоэдрическую симметрию. В накрите последовательные слои наложены прямо друг над другом, так что ось c почти перпендикулярна плоскости ab . Это означает, что n и m в этом случае равны нулю. По Хендриксу [17], пространственная группа накрита $C_s^1 - C_c$.

Иногда встречаются глинистые минералы каолинитового типа, которые по рентгеновским данным имеют моноклинную симметрию, но отличаются значительно более высоким отношением кремнезема к глинозему, равным 3. Такие богатые кремнеземом каолиниты называются анокситами. Вопрос о структуре аноксита вызвал много противоречивых предположений, однако последнее предположение Хендрикса [18], повидимому, больше всего соответствует действительности. Согласно Хендриксу, аноксит состоит из каолинитовых структурных слоев, между которыми статистически расположены двойные кремнекислородные тетраэдрические слои. В двойных кремнекислородных слоях тетраэдры каждой сетки направлены к середине слоя, так что тетраэдры противоположных сеток в средней плоскости имеют общие вершины,

в которых расположены общие для них атомы О (фиг. 8). Такой слой имеет следующее распределение зарядов:

6O^{--}	12 —
4Si^{4+}	16 +
4O^{--}	8 — (Уровень, общий для обеих тетраэдрических сеток)
4Si^{4+}	16 +
6O^{--}	12 —

Размеры и особенности строения двойных кремнекислородных слоев анюксита примерно такие же, как у слоев каолинита, так



Фиг. 8. Схематическое изображение двойного кремнекислородного слоя в структуре анюксита (по Хендриксу [18]).

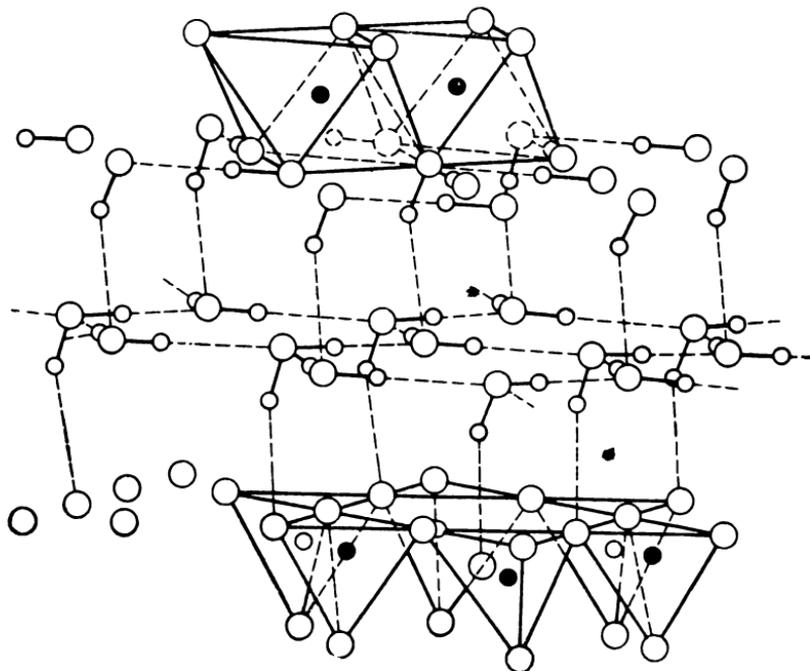
что их переслаивание не должно вызвать существенных изменений в дифракционной картине анюксита. Оптические свойства обеих структурных единиц также мало отличаются друг от друга. Отношение молекулярных количеств кремнезема и глинозема для разных анюкситов является, как известно, переменным, что может быть отнесено за счет изменения в них относительного количества переслаивающихся двойных кремнекислородных слоев.

ГАЛЛУАЗИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Как отмечалось выше, существуют две формы галлуазита (см. стр. 46), одна из которых характеризуется составом $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$, а другая — $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Последняя форма обратимо дегидратируется в первую при сравнительно низких температурах. Различные варианты структуры галлуазитовых

минералов были предложены Мемелем [19], Эдельманом и Фавейе [20], Стоутом [21] и Хендриком [16].

Как показал Хендрикс, ранее предложенные структуры галлуазита не отвечают наблюдаемым интенсивностям базальных рефлексов, а также той легкости, с которой этот минерал дегидратируется. Для дегидратированной формы галлуазита базальное



Фиг. 9. Схематическое изображение части структуры галлуазита, содержащего $4\text{H}_2\text{O}$, которое показывает единичный слой молекул воды с конфигурацией, предполагаемой Хендриком и Джефферсоном [22].

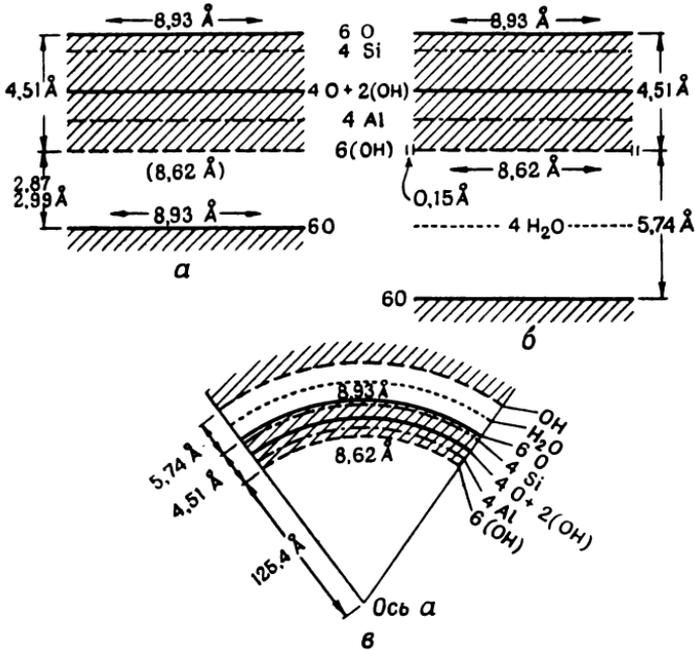
межплоскостное расстояние примерно равно $7,2 \text{ \AA}$, что почти соответствует толщине каолининового слоя, в то время как базальное межплоскостное расстояние для гидратированной формы галлуазита — около $10,1 \text{ \AA}$. Разница в $2,9 \text{ \AA}$ приблизительно соответствует толщине мономолекулярного слоя молекул воды. Позднее Хендрикс и Джефферсон [22] пришли к заключению, что молекулы воды в этом слое имеют определенную конфигурацию (фиг. 9). Дифракционные данные, полученные для галлуазита, не пригодны для детального структурного анализа, но интенсивности базальных рефлексов отвечают структуре галлуазита, предложенной Хендриком. Переход к дегидратированной форме происходит из-за потери межслоевых молекул воды.

В галлуазитовых минералах последовательные каолинитовые слои беспорядочно смещены относительно друг друга в направлениях обеих осей a и b . Согласно Бриндли [6], вероятные смещения являются простыми дробными частями размеров элементарной ячейки вида $ma_0/6$ и $nb_0/6$. Он установил, что «экспериментальные данные требуют лишь того, чтобы смещения в направлении осей a и b были беспорядочными относительно друг друга». Бриндли и его сотрудники [23—25] весьма подробно изучали переход от гидратированной к дегидратированной форме галлуазита. По их мнению, при низких температурах (60—75°) имеет место лишь частичная дегидратация и необходимы температуры порядка 400° для полного удаления межслоевой воды и появления межплоскостного расстояния в 7,2 Å. В интервале температур от 60 до 75° или при более низкой температуре, но при прогреве в течение более длительного промежутка времени развивается частично дегидратированная форма галлуазита, сохраняющаяся в известном интервале температур и обладающая поэтому значительной устойчивостью. Частично дегидратированная форма характеризуется базальным межплоскостным расстоянием от 7,36 до 7,9 Å, что отвечает формуле, содержащей дополнительно от 0,5 до 1,5 H₂O. Частично дегидратированная форма галлуазита состоит из беспорядочно распределенных гидратированных и негидратированных слоев. При максимальном значении гидратации на каждые 4 каолинитовых слоя приходится немногим более одного слоя молекул воды. Бриндли [6] отмечает, что примеры гидратации, соответствующей интервалу от 1,5 H₂O до 3H₂O, не наблюдались.

Бейтс и др. [26] на основании изучения электронно-микроскопических фотографий доказали трубчатый характер частиц (см. гл. 6) галлуазитовых минералов. Они предположили, что разновидность галлуазита, имеющая дополнительные 4H₂O, состоит из трубок, построенных из наложенных друг на друга искривленных слоев каолинитового типа, так что для каждой точки трубки ось c приблизительно перпендикулярна к плоскости, касающейся трубки в этой точке. Ось трубки может быть параллельна как оси a , так и оси b , а также, возможно, какому-либо промежуточному кристаллографическому направлению в плоскости распространения слоев. В процессе дегидратации до степени, выражаемой формулой с дополнительными 2H₂O, трубки частично разрушаются, расщепляются или разветвляются.

Выше уже были отмечены (стр. 61—62) различия в эффективных размерах атома O, связанного с кремнием, и группы OH, связанной с алюминием. Бейтс [26] показал, что величина периода a в плоскости O равна 5,14 Å, а в плоскости OH — 5,06 Å, длина периода b в плоскости O — 8,93 Å, а в плоскости OH — 8,62 Å. Он считает, что такое различие размеров в верхней и нижней пло-

скостях кремнеалюмоокислородного слоя должно вызвать изгиб слоев с радиусом, отвечающим размерам наблюдаемых трубок (см. фиг. 10). Такое искривление слоев может развиваться в гидратированном галлуазите вследствие беспорядочного наложения



Фиг. 10. Схематическое изображение структур каолинита и галлуазита, содержащего $4\text{H}_2\text{O}$ (по Бейтсу и др. [26]).

а — расположение слоев в каолините; *б* — расположение слоев в галлуазите (по Хендриксу); *в* — расположение слоев в галлуазите, предполагаемое авторами.

слоев и межслоевых молекул воды, которые обуславливают слабую связь между последовательными слоями. Электронные микрофотографии галлуазита удовлетворительно подтверждают морфологию, описанную Бейтсом. Однако до сих пор еще гипотеза об изогнутой структуре галлуазита не согласована с данными рентгеновской дифракции.

МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

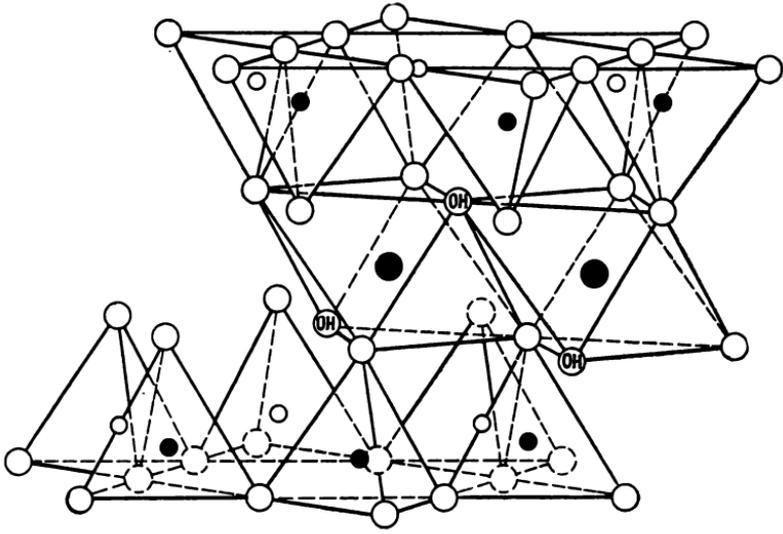
Монтмориллонитовые минералы встречаются лишь в виде частиц крайне малого размера, так что они не могут быть исследованы рентгеновскими методами, пригодными для изучения монокристаллов. Концепции об их структуре, таким образом, должны основываться на данных порошковых рентгенограмм и учете особенностей более детально изученных структур. В связи с этим

имеется неопределенность в отношении структуры монтмориллонита.

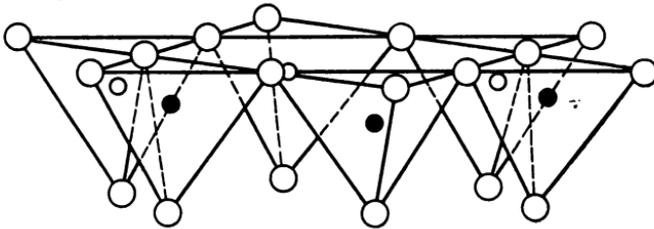
Представления о характере структуры монтмориллонитовых минералов впервые высказали в 1933 г. Гофманн, Энделл и Вилм. В дальнейшем они были несколько изменены, согласно гипотезам Мегдефрау и Гофманна [28], Маршалла [29] и Хендрикса [18]. Согласно этим представлениям, монтмориллонит состоит из структурных элементов, построенных из двух наружных кремнекислородных тетраэдрических сеток и промежуточной алюмокислородной октаэдрической сетки. Все вершины тетраэдров в сетке направлены в одну и ту же сторону — к средней части структурного элемента. Тетраэдрические и октаэдрические сетки сочленены друг с другом таким образом, что вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки совместно с вершинами слоев гидроксидов октаэдрической сетки образуют общий слой. В вершинах, общих для тетраэдрических и октаэдрических сеток, располагаются вместо гидроксильных групп ОН атомы О. Слои являются непрерывными в направлениях a и b и наложены друг на друга в направлении c .

Во взаимном расположении кремне- и алюмо-кремнекислородных слоев слои атомов О каждого структурного элемента являются смежными со слоями атомов О соседних структурных элементов, вследствие чего между ними существует очень слабая связь и в минерале наблюдается прекрасная спайность. Характерной особенностью структуры монтмориллонита является то, что молекулы воды и другие полярные молекулы, например некоторые органические молекулы (см. гл. 8 и 10), могут проникать между структурными слоями, вызывая расширение решетки в направлении оси c . В связи с этим величина периода c не является постоянной, а изменяется, начиная примерно с $9,6 \text{ \AA}$, когда между структурными слоями нет никаких полярных молекул, до полного, в некоторых случаях материального разобщения отдельных слоев. На фиг. 11 схематически изображена структура монтмориллонита такого типа. Обменные катионы находятся между силикатными слоями, и межплоскостное расстояние вдоль оси c полностью дегидратированного монтмориллонита в некоторой степени зависит от размера межслоевых катионов: оно тем больше, чем больше по своим размерам катионы. В случае адсорбции полярных органических молекул между силикатными слоями величина периода c также изменяется в зависимости от размера и геометрии органической молекулы. Толщина водных слоев, расположенных между силикатными структурными слоями, при данном давлении паров воды зависит от природы обменных катионов (см. гл. 7). В нормальных условиях монтмориллонит с Na^+ в качестве обменного иона обычно имеет между силикатными слоями один слой

молекул воды; межплоскостное расстояние в направлении оси c примерно равно $12,5 \text{ \AA}$. Монтмориллонит с Ca^{++} обычно содержит два молекулярных слоя воды и имеет межплоскостное расстояние



Обменные катионы
и H_2O



- 1 ⊙ 2 ● 3
○ и ● 4

Фиг. 11. Схематическое изображение структуры монтмориллонита (по Гофману, Энделлу, Вилму [27], Маршаллу [29] и Хендриксу [18]).

1 — кислород; 2 — гидроксил; 3 — алюминий, железо, магний; 4 — кремний, иногда алюминий.

в направлении оси c $15,5 \text{ \AA}$. Свойства разбухания монтмориллонитов являются обратимыми. Однако, если структура полностью сжата при удалении всех межслоевых полярных молекул, повторное набухание может происходить с трудом.

Опыты Меринга [30] и других авторов [31] с монтмориллонитом (в присутствии большого количества воды) указывают, что при одних поглощенных катионах, например Na^+ , структурные слои могут полностью разойтись, а при других катионах, таких, как Ca^{++} и H^+ , разделение слоев не является полным.

Как указывает работа Брэдли, Грима и Кларка [32], толщина водных слоев между последовательными силикатными слоями определяется целым числом молекул. Это значит, что водный слой имеет толщину одного, двух, трех или четырех молекулярных слоев. Естественный монтмориллонит может представлять собой правильное чередование водных слоев одной толщины или являться беспорядочной смесью различных «гидратов». Рот [33] показал, что важные физические свойства монтмориллонитовых глин зависят от характера (упорядоченного или неупорядоченного) слоев молекул воды, расположенных между силикатными слоями.

Согласно Мерингу [30], особенности дифракционных картин Ca монтмориллонита при низких относительных значениях влажности ($50\% \pm$) обусловлены смесью гидратов с толщиной слоев в 14 и 15 Å. Такие же глины при 90% относительной влажности обнаруживают рефлекс лишь при толщине слоев в 15 Å. Следует отметить, что, по Брэдли и другим, 15 Å — это толщина двуслойного гидрата.

По описанию Гофманна, Энделла и Вилма [27] структура монтмориллонита отличается от структуры пирофиллита лишь свойством разбухания решетки. Эти авторы предполагали такое наложение слоев, которое имеет ромбическую элементарную ячейку.

Позднее Мегдефрау и Гофманн [28] отметили, что для монтмориллонита характерно наложение структурных слоев без какой-либо периодичности в направлениях осей a и b . Лишь иногда встречаются монтмориллониты, имеющие, повидимому, некоторую правильную периодичность в горизонтальных кристаллографических направлениях.

Теоретическое распределение зарядов без учета изоморфных замещений в пределах слоя имеет следующий вид:

6O^{--}	12—
4Si^{4+}	16+
$4\text{O}^{--}2(\text{OH})$	10— (Уровень, общий для тетраэдрической и октаэдрической сеток)
4Al^{3+}	12+
$4\text{O}^{--}2(\text{OH})^-$	10— (Уровень, общий для тетраэдрической и октаэдрической сеток)
4Si^{4+}	16+
6O^{--}	12—
Межслоевой слой H_2O или других полярных молекул.	

Теоретическая формула монтмориллонита без учета изоморфных замещений имеет вид $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (межслоевая вода), и теоретический химический состав без межслоевого вещества выражается следующими значениями: SiO_2 66,7%, Al_2O_3 28,3%, H_2O 5%.

Как впервые было отмечено Маршаллом [29] и Хендриком [18], состав монтмориллонита *всегда* отличается от состава, выражаемого вышеприведенной теоретической формулой, вследствие замещения в пределах решетки кремния в тетраэдрической координации алюминием и, возможно, фосфором или алюминия в октаэдрической сетке магнием, железом, цинком, никелем, литием и т. д. В тетраэдрической сетке замещение Si^{4+} на Al^{3+} ограничено, повидимому, 15%. Согласно приведенной выше формуле, в монтмориллоните заполнены лишь две трети возможных положений в октаэдрической сетке. Замещение Al^{3+} на Mg^{2+} может быть в соотношении один к одному или 2Al^{3+} на 3Mg^{2+} , причем в последнем случае заполняются все октаэдрические положения. В октаэдрической сетке степень замещения изменяется от самых малых значений вплоть до полного замещения. Полное замещение 2Al^{3+} на 3Mg^{2+} дает минерал сапонит; замещение алюминия железом — нонтронит; хромом — волконскоит, цинком — соконит.

Радиус иона Mg^{2+} равен $0,65 \text{ \AA}$, а иона Fe^{3+} — $0,67 \text{ \AA}$. Эти ионы слишком велики, чтобы строго соответствовать решетке монтмориллонита; в результате монтмориллонитовые минералы со значительными замещениями этими ионами подвержены направленным напряжениям, проявляющимся в удлиненной щепкоподобной или игольчатой форме частиц (см. гл. 6).

Слоистые минералы, у которых все возможные октаэдрические положения заполнены, в общем случае называются октафиллитами, или триоктаэдрическими, тогда как минералы, у которых заполнены лишь две трети возможных октаэдрических положений, называются гептафиллитами, или диоктаэдрическими. Многочисленные анализы монтмориллонита доказали, что благодаря замещениям в пределах октаэдрического слоя этот минерал является либо триоктаэдрическим, либо диоктаэдрическим. Росс и Хендрикс [34] произвели пересчеты большого числа химических анализов монтмориллонита для приведения их в соответствие с его структурой. К сожалению, эти пересчеты не сопровождаются структурными данными и некоторые из образцов могут оказаться смесью глинистых минералов. Однако выводы, сделанные на основании этих анализов, можно считать правильными, так как количество анализов достаточно велико. Согласно Россу и Хендриксу, число ионов в шестерной координации, т. е. ионов октаэдрических положений, находится в двух пределах: от 4,00 до 4,44 и от 5,76 до 6,00. Далее, если минерал является диоктаэдриче-

ским, то для него, повидимому, возможна значительная вариация точного расположения алюминия и других атомов по всем возможным октаэдрическим положениям.

Другое обстоятельство, в силу которого монтмориллонит *всегда* отличается от идеальной формы, выражаемой его теоретической формулой, заключается в том, что его решетка вследствие указанных выше замещений Al^{3+} на Mg^{++} , Si^{4+} на Al^{3+} и т. д. *всегда* неуравновешенна. Такая неуравновешенность может обуславливаться замещениями ионов разной валентности как в тетраэдрической, так и в октаэдрической сетках. Неуравновешенность в одной из этих сеток может компенсироваться частично (но лишь частично) замещениями в других сетках структурного слоя. Так, замещения Si^{4+} на Al^{3+} могут быть частично компенсированы за счет заполнения более двух третей октаэдрических положений. Компенсация может также происходить благодаря замещениям атомов О октаэдрического слоя на группы ОН. Существенно, что замещения в решетке монтмориллонита совместно с внутренними компенсирующими замещениями всегда вызывают почти один и тот же результирующий отрицательный заряд решетки. Согласно данным многих анализов, такой заряд равен примерно 0,66 на элементарную ячейку. Результирующий отрицательный заряд уравнивается обменными катионами, адсорбированными между структурными слоями и вокруг их краев (см. гл. 7, Ионный обмен), и равен примерно двум третям единицы на элементарную ячейку. Для его достижения требуется, например, замещение каждого шестого Al^{3+} на Mg^{++} или каждого шестого Si^{4+} на Al^{3+} .

Отрицательный заряд монтмориллонита, синтезированного из чистых водных смесей окиси магния и кремнезема, не мог быть вызван замещениями в решетке. Он мог быть обусловлен наличием вакантных мест в решетке; такие вакантные места, возможно, имеются у естественных минералов.

Росс и Хендрикс [34] по данным химического анализа вычислили структурные формулы многих монтмориллонитов, что позволило установить пределы замещений в решетке и характер частично компенсирующих замещений в структуре. Номенклатура минералов монтмориллонитовой группы зависит от характера изоморфных замещений в решетке. В табл. 2 приведены, согласно Россу и Хендриксу [34], наименования монтмориллонитов и соответствующие им структурные химические формулы.

Эти наименования полностью соответствуют их обычному употреблению, за исключением бейделлита, существование которого в качестве самостоятельного минерала многими исследователями подвергается сомнению. Стрелки в структурных формулах помещены под той группой, которая имеет отрицательный заряд, требующий для уравнивания структуры добавления катиона,

Таблица 2

Формулы некоторых членов монтмориллонитовой группы, выведенные Россом и Хендриком [34]

Диоктаэдрические (гептафиллитовые) монтмориллониты

Монтмориллонит	$(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Al}_{3,34}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$
Бейделлит или	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{6,34}\text{Al}_{1,66})\text{Al}_{4,34}\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$
Бейделлит	$(\text{OH})_4(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_{4,44}\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$
Нонтронит или	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{7,34}\text{Al}_{0,66})\text{Fe}_4^{3+}\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$
Нонтронит (алюминиевый)	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{6,34}\text{Al}_{1,66})\text{Fe}_{4,34}^{3+}\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$

Триоктаэдрические (октафиллитовые) монтмориллониты

Гекторит	$(\text{OH})_4\text{Si}_8(\text{Mg}_{5,34}\text{Li}_{0,66})\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$
Сапонит или	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{7,34}\text{Al}_{0,66})\text{Mg}_6\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$
Сапонит (алюминиевый)	$(\text{OH})_4(\text{Si}_{6,66}\text{Al}_{1,34})(\text{Mg}_{5,34}\text{Al}_{0,66})\text{O}_{20}$ ↓ $\text{Na}_{0,66}$

внешнего по отношению к силикатному слою. Для целей удобства в каждом случае уравнивающий внешний катион может быть обозначен как Na^+ . Вода или другие полярные молекулы, расположенные между силикатными слоями, в формулы не включены.

Мак-Эван [35] проанализировал связь размеров a и b элементарной ячейки монтмориллонита с изменениями его химического состава. Он сделал заключение о том, что длина осевых периодов должна возрастать в порядке монтмориллонит → нонтронит → сапонит. Он предложил следующую формулу для вычисления b_0 , из которой также может быть получено значение a_0 :

$$b_0 = 8,91 + 0,06r + 0,034s + 0,048t \text{ \AA},$$

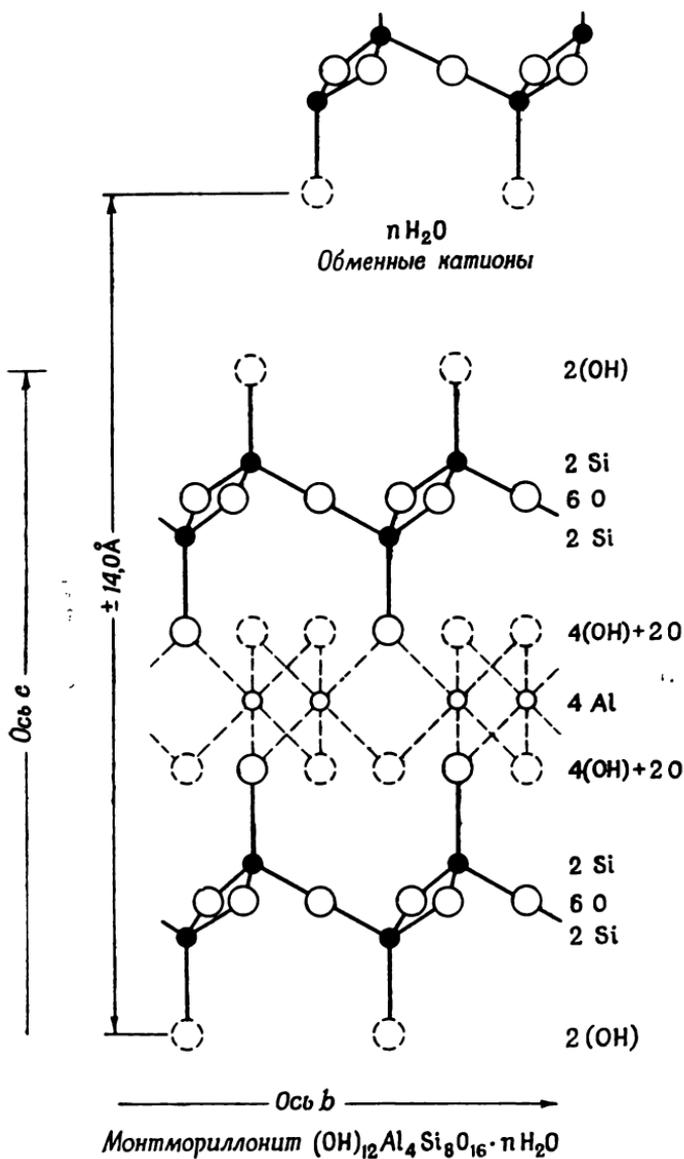
где r — число ионов Al в тетраэдрической координации; s — число ионов Mg в октаэдрической координации; t — число ионов Fe в октаэдрической координации (в каждом случае указаны числа на элементарную ячейку).

Эта формула основана на значениях, полученных для мусковита, талька и нонтронита; предполагается, что изменения периодов, связанные с указанными выше замещениями, пропорциональны и аддитивны. Согласно данным Мак-Эвана [35], формула достаточно хорошо согласуется с экспериментальными значениями; изменения b_0 в значительной большей степени зависят от характера заселения октаэдрических положений, чем от заселения тетраэдрических положений.

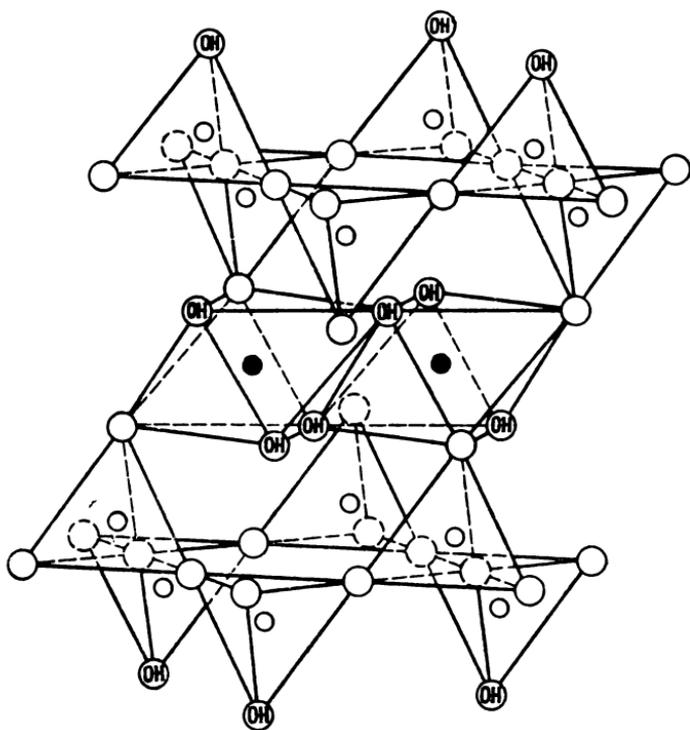
Отношение молекулярных количеств кремнезема и глинозема в решетке монтмориллонита может изменяться в пределах примерно от 1 : 1 до 1 : 3. В первом случае имеет место максимальное заполнение октаэдрических положений ионами Al^{3+} (около 4,44 на элементарную ячейку) с дополнительным замещением Si^{4+} на Al^{3+} . Замещение Si^{4+} на Al^{3+} вызывает неуравновешенный заряд, который компенсируется избыточным зарядом октаэдрической сетки. В случае наиболее высокого отношения все тетраэдрические положения заселены ионами Si^{4+} , минерал является диоктаэдрическим с максимальной степенью замещения Al^{3+} каким-либо двухвалентным ионом для обеспечения отрицательного заряда слоев.

Железо может, повидимому, замещать алюминий во всех его положениях в октаэдрической сетке и совершенно не замещает его в тетраэдрической сетке. Богатые железом разновидности монтмориллонита — нонтрониты, насколько можно судить по имеющимся анализам, обнаруживают незначительную степень замещения ионов Fe^{3+} ионами Mg^{++} , так что отрицательный заряд слоев вызван главным образом замещениями ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} . В триоктаэдрических монтмориллонитах отрицательный заряд обусловлен в основном замещениями Si^{4+} на Al^{3+} . Можно считать на основании данных Росса и Хендрикса [34], что у триоктаэдрических монтмориллонитов в октаэдрической сетке присутствует примерно до одного атома алюминия или железа на элементарную ячейку. Избыточный положительный заряд октаэдрической сетки уравновешивается отрицательным зарядом тетраэдрической сетки, обусловленным повышенным замещением Si^{4+} на Al^{3+} .

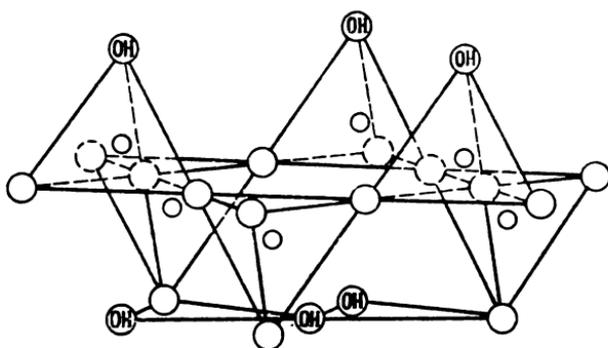
Неоднократно высказывались соображения о том, что структура монтмориллонита, по Гофманну и др. [27], Маршаллу [29] и Хендриксу [18], не совсем отвечает всем свойствам этого минерала, в особенности его емкости ионного обмена. Эдельман и Фавейе [20] предложили для монтмориллонита другую структуру, которая якобы объясняет эти свойства более удовлетворительно. Эта структура отличается от структуры, предложенной Гофманном и др. [27], тем, что каждый второй кремнекислородный тетраэдр обеих кремнекислородных сеток перевернут, так что половина тетраэдров направлена в противоположную сторону. Те из



12. Схематическое изображение структуры монтмориллонита (по Эдельману и Фавейе [20]).



Обменные катионы
и H_2O



Фиг. 13. Схематическое перспективное изображение структуры монтмориллонита (по Эдельману и Фавейе [20]).

них, которые обращены наружу от силикатного слоя, должны иметь в своих вершинах вместо О группы ОН. В этой структуре атомы кремния расположены не в единой плоскости кремнекислородной тетраэдрической сетки; кроме того, некоторые атомы О октаэдрической сетки для сохранения баланса структуры должны заместиться на ОН (фиг. 12 и 13). Слой имеет следующее распределение зарядов по уровням:

$2(\text{OH})^-$	2—
2Si^{4+}	8+
6O^{--}	12—
2Si^{4+}	8+
$2\text{O}^{--}4(\text{OH})^-$	8—
4Al^{3+}	12+
$2\text{O}^{--}4(\text{OH})^-$	8—
2Si^{4+}	8+
6O^{--}	12—
2Si^{4+}	8+
$2(\text{OH})^-$	2—

Межслоевые H_2O или другие полярные группы.

Этому соответствует структурная формула $(\text{OH})_{12}\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (межслоевая вода). Для этой структуры нет необходимости предполагать какие-либо замещения в пределах решетки для объяснения обменной способности. Решетка может быть полностью уравновешена. Как полагают авторы, обменная реакция связана прежде всего с замещением атомов Н из групп ОН, расположенных в наружных вершинах тетраэдров. Согласно первоначальной модели монтмориллонита число таких групп ОН значительно превышало количество их, требуемое значением емкости обмена. Эдельман и Фавейе [20] вынуждены были предположить, что лишь часть их доступна для обмена. Как следует из рентгеновских данных, основанных на синтезах Фурье [36], данных химических анализов, указывающих на наличие изоморфных замещений, и тщательных исследований дегидратации монтмориллонита, структура этого минерала, по Эдельману и Фавейе, в своем первоначальном варианте [20] не соответствует действительности. Впоследствии Эдельман [37] предложил видоизмененную структурную схему монтмориллонита, согласно которой лишь 20% тетраэдров являются обращенными, что ликвидирует расхождение с экспериментальными значениями емкости обмена. Весьма сомнительно, смогут ли рентгеновские данные подтвердить справедливость этой видоизмененной структурной модели. Такая структура монтмориллонита не совсем согласуется с химическими данными, указывающими на наличие изоморфных замещений, и с геометрией поглощения органических молекул. Характер метиляции отдельных органических веществ при их поглощении

монтмориллонитом, указывающий на большее число групп (ОН), чем это совместимо со структурой монтмориллонита, по Гофманну и др. [27], заставил некоторых исследователей (Бергер [38], Дуэлл [39]) отдать предпочтение этой структуре. Необходимы дальнейшие исследования для выяснения возможных структурных изменений, связанных с такими органомонтмориллонитовыми реакциями.

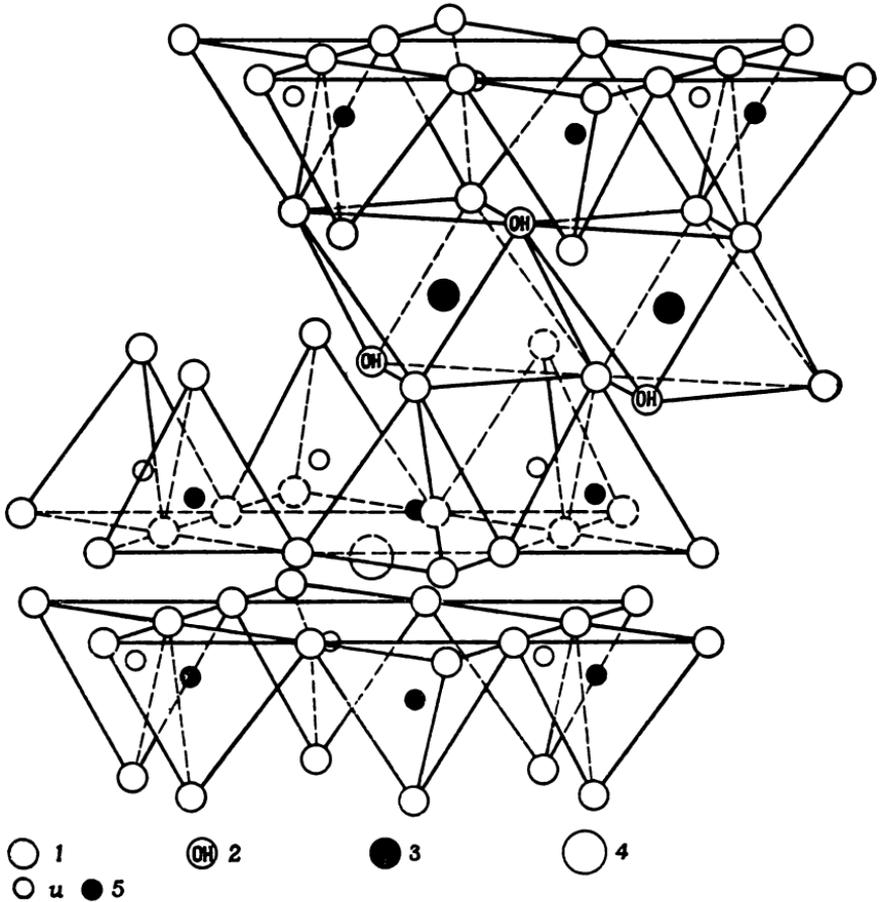
Недавно Мак-Коннелл [40] несколько видоизменил структуру монтмориллонита, предложенную Гофманном и др. [27]. Он предположил, что некоторые кремнекислородные тетраэдры структуры замещены тетраэдрами $(\text{OH})_4$ — что равносильно предположению о наличии пробелов в размещении атомов кремния по тетраэдрическим положениям — с соответствующей заменой атомов О группами ОН для сохранения баланса в структуре. Это должно обеспечить избыточное количество поверхностных групп ОН, необходимое для объяснения некоторых особенностей поглощения органических веществ монтмориллонитом, а также согласуется с данными дегидратации монтмориллонита. Необходимы дальнейшие исследования для подтверждения предположений Мак-Коннелла.

ИЛЛИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ (ГИДРОСЛЮДЫ)

Представления о структуре слюд, пределах изменения их состава и их полиморфных разновидностях весьма подробно были развиты в работах Паулинга [1], Могена [41, 42], Джексона и Веста [43, 44], Винчелла [45], Хендрикса и Джефферсона [46]. Основным элементом структуры иллитов является слой, состоящий из двух кремнекислородных тетраэдрических сеток и одной средней октаэдрической сетки. Вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки направлены к середине структурного элемента и скомбинированы с октаэдрической сеткой так, что при соответствующих замещениях ОН на О получается единый слой. Элемент структуры у слюд такой же, как и у монтмориллонита, только в этом случае, как правило, некоторые атомы кремния замещены алюминием, и вызванный этим отрицательный заряд уравнивается ионами калия. Во многих хорошо окристаллизованных слюдах $1/4$ часть атомов кремния замещена алюминием. Слои структуры бесконечно распространены в направлениях *a* и *b* и наложены друг на друга в направлении *c*. Ионы калия находятся между слоями, где они укладываются во впадины, имеющиеся на поверхности кислородных слоев. Смежные слои расположены так, что ионы калия равноудалены от 12 атомов кислорода, из которых к каждому слою относится по 6 атомов (фиг. 14).

Мусковит является диоктаэдрическим, так что у него заполнены катионами две трети октаэдрических положений, причем октаэдрическая сетка заселена только атомами алюминия. Его

структурная формула $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$, чему соответствует теоретический химический состав: K_2O 11,8%, SiO_2 45,2%,



Фиг. 14. Схематическое изображение структуры мусковита.

1 — кислород; 2 — гидроксилы; 3 — алюминий; 4 — калий; 5 — кремний (на $1/4$ замещен алюминием).

Al_2O_3 38,5%, H_2O 4,5%. Минерал является моноклинным, его элементарная ячейка распространяется на два кремне-алюмо-кремнекислородных слоя и имеет размеры $a = 5,2 \text{ \AA}$, $b = 9,0 \text{ \AA}$, $c = 20,0 \text{ \AA}$, $\beta = 95^\circ 30'$; пространственная группа — C_{2h}^1 — $C2/c$.

Биотитовые слюды являются триоктаэдрическими, и октаэдрические положения в них заселены преимущественно ионами Mg^{++} , Fe^{++} и (или) Fe^{3+} . Примерами таких слюд служат биотит $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{O}_{20}$, в котором относительное содержа-

ние железа и магния изменяется в широких пределах, и флогопит $(\text{OH})_4\text{K}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{O}_{20}$. Хендрикс [46] показал, что существуют, по крайней мере, 6 полиморфных разновидностей биотита, отличающихся числом кремне-алюмо-кремнекислородных слоев, приходящихся на элементарную ячейку, и характером заполнения элементарных ячеек. Определены элементарные ячейки, распространяющиеся на 1, 2, 3, 6 и 24 кремне-алюмо-кремнекислородных слоя, заполнение которых может иметь моноклинную, ромбоэдрическую и триклинную симметрию. Существенно, что в представленных большими кристаллами хорошо окристаллизованных слюдах, в которых не имеется нарушений порядка наложения слоев, не существует, повидимому, изоморфных переходов от диоктаэдрических к триоктаэдрическим типам.

Распределение зарядов в пределах слоев хорошо окристаллизованных слюд выражается следующей схемой:

K^+	1 +
6O^{--}	12 —
$3\text{Si}^{4+} + 1\text{Al}^{3+}$	15 +
$4\text{O}^{--} - 2(\text{OH})^-$	10 —
4Al^{3+} (Диоктаэдрические слюды) или 6R (Триоктаэдрические слюды, R = Mg^{++} , Fe^{++} , Fe^{3+} , Li^+ , Ti^{4+}) .	12 —
$4\text{O}^{--} - 2(\text{OH})^-$	10 —
$3\text{Si}^{4+} + 1\text{Al}^{3+}$	15 +
6O^{--}	12 —
K^+	1 +

Иллитовые глинистые минералы [47] могут отличаться рядом особенностей от хорошо окристаллизованных слюд, причем все формы их отличия могут быть представлены в одном образце. По сравнению со слюдами они характеризуются меньшей степенью замещения Si^{4+} на Al^{3+} . Так, в хорошо окристаллизованных слюдах замещена $1/4$ часть атомов Si^{4+} , в иллитах — часто лишь $1/6$. Поэтому молекулярное отношение кремнезема к глинозему для иллитов является более высоким, чем для хорошо окристаллизованных слюд, а неуравновешенный отрицательный заряд уменьшается от значения 2 на элементарную ячейку примерно до 1,3. Межслоевые ионы калия частично могут быть замещены другими катионами, такими, как Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ . В наложении слоев в направлении оси *c* имеется некоторая неупорядоченность, а размеры частиц природных иллитов весьма малы — порядка 1 или 2 μ или даже менее.

Вследствие вышеупомянутых отклонений иллитовые глинистые минералы отличаются от хорошо окристаллизованных слюд

и своими рентгеновскими характеристиками [48]. Диффракционная линия при 10 \AA , всегда отчетливо проявляющаяся на рентгенограммах слюд, считается также характерной и для иллитов, однако для них она часто преобразуется в полосу с постепенным спадом интенсивности в направлении области меньших углов диффракции, что является следствием малого размера частиц, вариации межслоевого катиона и частичной межслоевой гидратации. Случайно встречающиеся слои воды не типичны для гидрослюд; они могут быть связаны с любой поверхностью частицы. Кроме того, вследствие указанных дефектов рефлексы hkl являются слабыми или могут отсутствовать совсем, если и для хорошо окристаллизованных слюд они слабы. Насколько можно судить по литературным данным, большинство иллитовых глинистых минералов является диоктаэдрическими, однако встречаются триоктаэдрические иллиты с элементарными ячейками, распространяющимися на один, два или три кремне-алюмо-кремнекислородных слоя [48, 49].

Надежные рентгеновские данные (см. стр. 121) позволяют идентифицировать полиморфные разновидности иллита, если образцы не загрязнены и степень кристалличности их достаточно совершенна. В некоторых случаях при помощи существующих в настоящее время аналитических методов невозможно определить отдельные полиморфные формы иллита.

Известны диоктаэдрические иллиты, в которых алюминий замещен в какой-то степени железом и магнием. Представить себе какую-либо изоморфную взаимосвязь между диоктаэдрическими и триоктаэдрическими иллитами трудно, так как ни один из этих минералов не был в достаточной степени изучен.

Глауконит [50] является триоктаэдрическим иллитом со значительной степенью замещения Al^{3+} на Fe^{3+} , Fe^{2+} и Mg^{2+} , в котором часто заполнено даже менее двух третей возможных положений. Как следствие октаэдрические и тетраэдрические сетки в них имеют отрицательный заряд, который, очевидно, уравновешивается межслоевыми катионами. Помимо K^+ , межслоевыми катионами часто являются Ca^{2+} и Na^+ . Хендрикс и Росс [50] дают следующую формулу, которую они считают характерной

для многих глауконитов: $(\text{OH})_4 (\text{K}, \text{Ca} \frac{1}{2}, \text{Na})_{1,68} (\text{Si}_{7,38} \text{Al}_{0,70}) \cdot (\text{Al}_{0,94} \text{Fe}_{1,94}^{3+} \text{Fe}_{0,28}^{2+} \text{Mg}_{0,80}) \text{O}_{20}$. Другой особенностью глауконита является то, что его элементарная ячейка вероятнее всего охватывает атомы одного слоя, а не двух слоев, как в большинстве диоктаэдрических слюд.

Грим, Брэдли и Браун [48] вывели следующую формулу, связывающую размер b_0 с химическим составом слюд. Формула основана на измеренных величинах b_0 пиррофиллита, мусковита и

талька. Авторы предполагали, что влияние замещений в решетке на величину периодов элементарной ячейки аддитивны и линейны, а увеличение периода, соответствующее тому или иному иону, пропорционально его диаметру. Браун установил, что наибольшее согласие между наблюдаемыми и вычисляемыми величинами достигается в том случае, если предположить, что все атомы железа имеют радиус, характерный для закисного железа, а ион лития дает тот же эффект, что и ион алюминия. Формула Брауна имеет вид

$$b_0 = 8,91 + 0,12Al + 0,067Mg + 0,084Fe + 0,022Ti \text{ \AA},$$

где Al — число ионов Al^{3+} в тетраэдрической координации, приходящееся на половину элементарной ячейки,
 Mg — число ионов Mg^{2+} в октаэдрической координации, приходящееся на половину элементарной ячейки,
 Fe — число ионов Fe в октаэдрической координации, приходящееся на половину элементарной ячейки,
 Ti — число ионов Ti^{4+} в октаэдрической координации, приходящееся на половину элементарной ячейки.

Структура иллита отличается от структуры монтмориллонита следующими важными особенностями.

Отрицательный заряд, приходящийся на элементарную ячейку и вызванный замещениями в решетке, для иллита примерно равен 1,30—1,50, а для монтмориллонита $\sim 0,65$. Источником заряда в случае иллита является кремнекислородная сетка, вследствие чего он расположен весьма близко к поверхности структурного слоя. В монтмориллоните заряд часто, а возможно и преимущественно, находится в октаэдрической сетке в середине структурного слоя. В случае иллита заряд уравнивается главным образом, или даже полностью, калием. Вследствие этих отличительных особенностей слои в структуре иллита сравнительно сильно связаны друг с другом, так что полярные ионы не могут проникать между ними и вызывать расширение решетки. Межслоевые катионы, уравнивающие отрицательный заряд слоев, являются необменными (см. гл. 7).

Можно полагать, что существуют непрерывные переходы между иллитом и хорошо окристаллизованными мусковитами и биотитами, с одной стороны, и монтмориллонитом — с другой. Пока еще не получено достаточно данных для подтверждения этого взгляда. Необходимо отметить, что иллиты, однако, обладают своеобразными отличительными особенностями, и считать их полностью переходными разновидностями мусковита или биотита, повидимому, нельзя. Относительно переходов к монтмориллониту имеющих данных также недостаточно. Известны многие глины, которые можно было бы считать переходными

между иллитом и монтмориллонитом, но в действительности они состоят из переслаивающихся пропластков истинных иллита и монтмориллонита (см. смешанно-слоистые минералы, стр. 100). Не исключено, что будут найдены глинистые минералы с наложением слоев, слегка отличающимся от наложения, характерного для иллита, как меньшей степенью уравниваемости зарядов, так и частичным замещением K^+ другим катионом, например Na^+ . Повидимому, в таких образцах вода, проникая между слоями структуры, вызовет некоторое расширение решетки. В этих образцах вполне возможна различная степень неуравновешенности зарядов для разных слоев, и природа уравнивающих катионов может меняться от слоя к слою, а также в пределах одного межслоевого промежутка. В связи с этим расстояние между слоями в них должно быть различным для разных пар слоев и может также меняться в пределах одного межслоевого промежутка, образованного двумя смежными слоями. Классификация таких образцов глинистых минералов весьма затруднительна; выделение среди них иллитов и монтмориллонитов часто является произвольным. В таких случаях монтмориллонитами принято называть разбухающие, а иллитами — неразбухающие разновидности.

ХЛОРИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Структура хлорита была впервые описана Паулингом [3]. Мак-Мерчи [51] в результате детальных исследований подтвердил данные Паулинга о характере структуры хлорита и получил дополнительные сведения о симметрии и параметрах элементарной ячейки этого минерала. Дальнейшие исследования Бриндли и Робинсона [52, 53] значительно расширили наши представления об общих особенностях структуры хлоритов и о ее изменениях для различных их представителей.

Все истинные хлориты имеют один и тот же общий для них структурный каркас. Их структура состоит из чередующихся слюдоподобных и бруситоподобных слоев. Слои распространены в направлениях осей a и b и наложены друг на друга в направлении оси c , в связи с чем между слоями имеется базальная спайность. Слюдоподобные слои являются триоктаэдрическими и имеют в общем случае состав $(OH)_4(SiAl)_8(Mg, Fe)_6O_{20}$. Бруситоподобные слои в общем случае имеют состав $(Mg, Al)_6(OH)_{12}$. Вследствие замещений Si^{4+} на Al^{3+} слюдяной слой имеет отрицательный заряд, который уравнивается положительным зарядом бруситового слоя, обусловленным замещениями Mg^{++} на Al^{3+} . Общая схема хлоритовой структуры представлена на фиг. 15 и 16. Слои имеют следующее распределение зарядов

(в приводимых ниже величинах X может принимать значения 1 или 2):

$6(\text{OH})^-$	6 —
$(6 - 2X)\text{Mg}^{++} \cdot 2X\text{Al}^{3+}$	$[2(6 - 2X) + 3(2X)] +$
$6(\text{OH})^-$	6 —
6O^{--}	12 —
$(4 - X)\text{Si}^{4+} \cdot X\text{Al}^{3+}$	$[4(4 - X) + 3X] +$
$4\text{O}^{--} \cdot 2(\text{OH})^{--}$	10 —
$6R$ (триоктаэдрические слои, $R = \text{Mg}^{++}$, Mn^{++} , Fe^{++} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+})	12 +
$4\text{O}^{--} \cdot 2(\text{OH})^{--}$	10 —
$(4 - X)\text{Si}^{4+} \cdot X\text{Al}^{3+}$	$[4(4 - X) + 3X] +$
6O^{--}	12 —

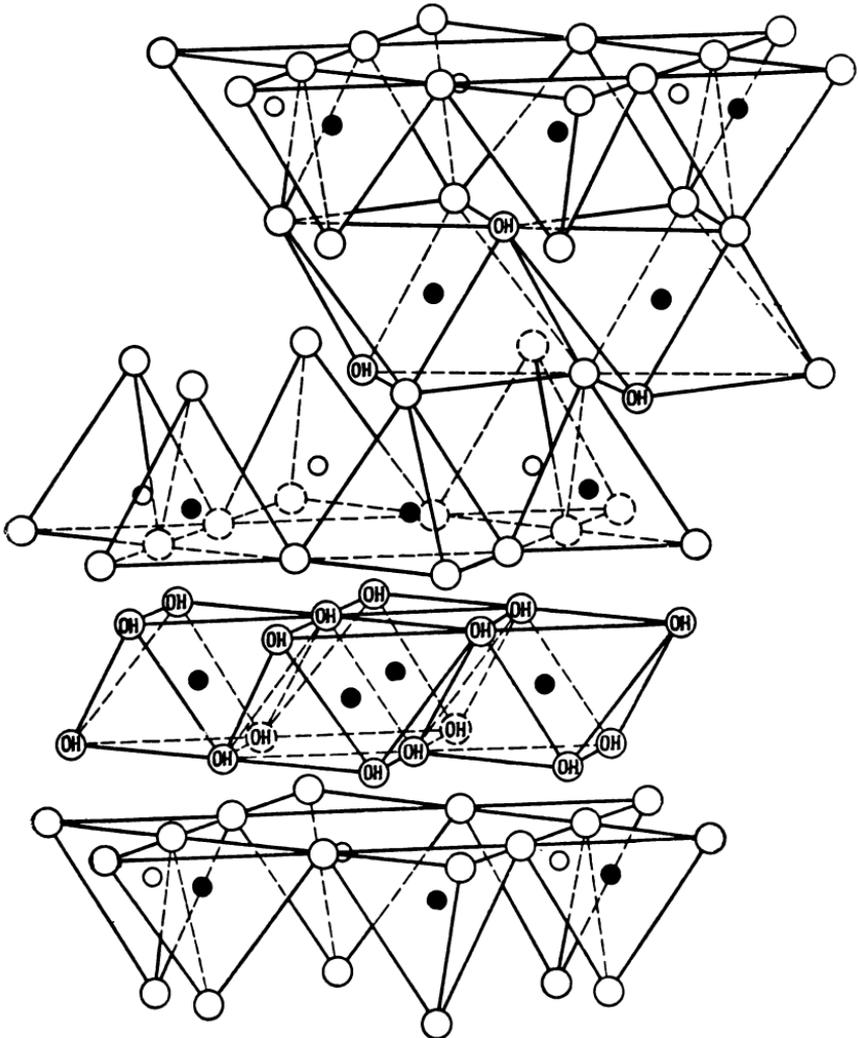
На элементарную ячейку приходится два бруситоподобных и два слюдоподобных слоя. Мак-Мерчи [51] привел следующие данные для исследованного им хлорита: моноклинная симметрия, $a = 5,3 \text{ \AA}$, $b = 9,3 \text{ \AA}$, $c = 28,52 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 8'$ и пространственная группа $C_{2h}^6 - C2/c$. Впоследствии Робинсон и Бриндли [52] установили, что «смещения слоев в *точности* равны $a_0/3$. Так как $b_0/a_0 = \sqrt{3}$, можно выбрать ромбоэдрическую элементарную ячейку с тригональной осью, перпендикулярной плоскости спайности, или гексагональную ячейку, объем которой в три раза превышает объем моноклинной призмы и которая имеет размеры $a_0 = 5,32 kX$, $b_0 = 9,2 kX$, $c_0 = 3 \times 14,2 kX$ ».

Различные члены группы хлоритов отличаются друг от друга типом и количеством замещений в пределах бруситового слоя, а также в тетраэдрических и октаэдрических положениях слюдяного слоя. Кроме того, они отличаются более тонкими особенностями взаимной ориентировки последовательных октаэдрических и тетраэдрических сеток, взаимным расположением слюдяных и бруситовых слоев и характером наложения друг на друга последовательных хлоритовых структурных элементов.

Замещения в тетраэдрических сетках находятся в пределах от Si_3Al до Si_2Al_2 , а замещения в октаэдрических сетках — от Mg_5Al до Mg_4Al_2 , причем Fe^{++} и Mn^{++} могут частично замещать Mg^{++} , а Fe^{3+} или Cr^{3+} — Al^{3+} . Замещения Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических сетках увеличивают их линейные размеры в такой степени, чтобы стало возможным их сочленение с промежуточными (относительно них) октаэдрическими сетками.

При детальном исследовании монокристаллов хлорита Бриндли и его сотрудники [53] установили, что хлориты, подобно биотитовым слюдам, представлены несколькими полиморфными разновидностями. Структуры этих разновидностей отличаются характером наложения хлоритовых слоев. В гексагональных

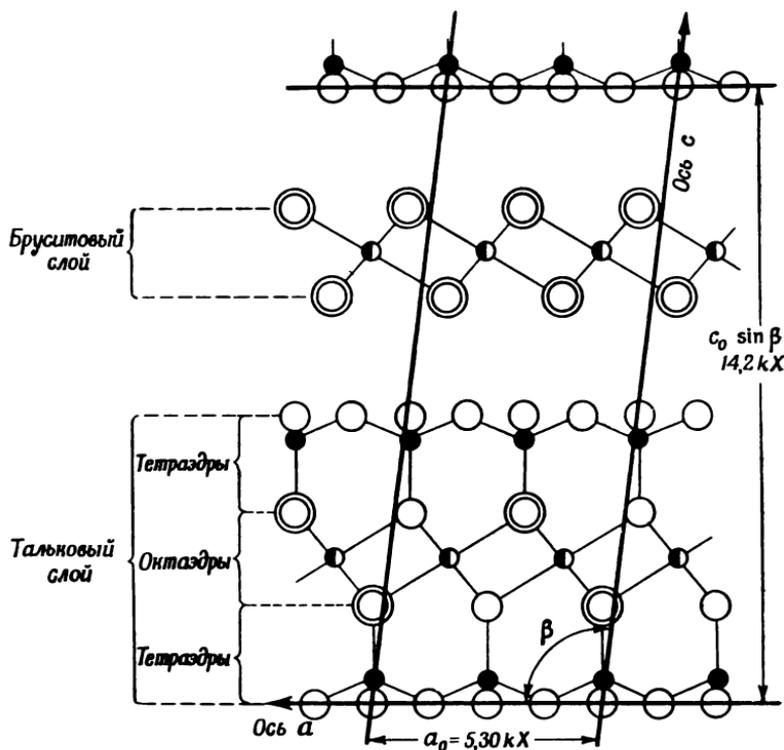
осях для них были определены ячейки, распространяющиеся на 3, 6 и 9 хлоритовых слоев. Более детальные данные об этих полиморфных разновидностях содержатся в оригинальной работе Бриндли и др. [53].



Фиг. 15. Схематическое изображение структуры хлорита (по Мак-Мерчи [51]).

Тонкозернистые хлориты обнаружены в некоторых глинистых породах. Пока еще не установлены степень разнообразия полиморфных модификаций хлоритовых минералов и вариации

структур, которые имеют место между хлоритами — глинистыми минералами и хорошо окристаллизованными хлоритами, встречающимися в виде больших кристаллов. Неизвестно, в частности, существуют ли в глинах и почвах гидроформы хлорита, которые бы были аналогом иллитов по отношению к мусковиту и биотиту.



Фиг. 16. Проекция структуры хлорита на плоскость ac (по Мак-Мерчи [51], Бриндли и Робинсону [53]).

Имеющиеся данные указывают, что хлориты — глинистые минералы отличаются от хорошо окристаллизованных хлоритов большей беспорядочностью наложения слоев и, возможно, степенью гидратации. Имеются основания полагать, что некоторые хлориты в осадках могут быть диоктаэдрическими.

ВЕРМИКУЛИТ

Структура вермикулита впервые была выведена Грюнером [54, 55]. Позже Хендрикс и Джефферсон [56, 57] в общих чертах подтвердили выводы Грюнера, видоизменив лишь некоторые детали. В последнее время Баршад [58—60] и Уолкер [61, 62]

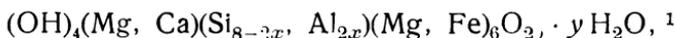
независимо друг от друга внесли много нового в наши представления о структуре этого минерала. Кроме того, Грюнер [54] показал, что многие образцы, относимые к вермикулитам, в действительности обладают смешанно-слоистыми слюдо-вермикулитовыми структурами.

Грюнер [54] показал, что структура вермикулита образована слоями триоктаэдрической слюды или талька, разделенными слоями молекул воды. Последние занимают определенное пространство, которое по своей толщине ($4,98 \text{ \AA}$) примерно соответствует двум слоям этих молекул. Таким образом, в своем естественном состоянии вермикулит характеризуется чередованием слюдоподобных и двойных водных слоев. Грюнер [54] приписывает вермикулиту пространственную группу $C_{2h}^6 - C2/c$.

На основании исследования монокристаллов Хендрикс и Джефферсон [56] установили следующие кристаллографические константы этого минерала: $c = 28,91 \text{ \AA}$, $b = 9,20 \text{ \AA}$, $a = 5,34 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 15'$. Они показали, что для вермикулитов характерны смещения слоев в направлении оси a — такого же типа, как и для мусковита и пиррофиллита, — и несколько беспорядочные смещения в направлении оси b . Авторы считают, что вермикулит имеет пространственную группу $C_c - C_1^1$, и указывают, что благодаря беспорядочным смещениям слоев в направлении оси b эта группа является псевдогруппой.

Структура электрически неуравновешенная, главным образом вследствие замещений Si^{4+} на Al^{3+} . Заряд, возникший при этих замещениях, может быть частично компенсирован благодаря другим замещениям в пределах решетки слюды, однако всегда остается избыточный отрицательный заряд, равный от 1 до 1,4 на элементарную ячейку. Этот отрицательный заряд нейтрализуется катионами, располагающимися преимущественно между слюдяными слоями и являющимися в значительной мере обменными. В природном вермикулите, емкость поглощения которого такова же, как у монтмориллонита или несколько выше, уравнивающим катионом является Mg^{++} , иногда в незначительном количестве присутствует также Ca^{++} .

Общая формула природного вермикулита



где x имеет значения от 1 до 1,4, а y примерно равен 8. Mg^{++} и Ca^{++} являются уравнивающими и в значительной мере

¹ В формуле приведенной в оригинале, $(OH)_4(Mg, Ca)_x(Si_{3-x}, Al_x \cdot (Mg, Fe)_6 O_{20} \cdot yH_2O$ допущена ошибка. — Прим. ред.

обменными катионами. Заряды по слою распределяются следующим образом:

$y\text{H}_2\text{O}$ двойной слой молекул воды	
$X(\text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++})$	$2X +$
6O^{--}	$12 -$
$(4 - X)\text{Si}^{4+}, X\text{Al}^{3+}$	$(16 - X) -$
$4\text{O}^{--}2(\text{OH})^-$	$10 -$
$6(\text{Mg}, \text{Fe})^{++}$	$12 +$
$4\text{O}^{--}2(\text{OH})^-$	$10 -$
$(4 - X)\text{Si}^{4+}, X\text{Al}^{3+}$	$(16 - X) +$
6O^{--}	$12 -$
$X(\text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++})$	$2X +$
$Y \text{H}_2\text{O}$ двойной слой молекул воды	

При нагревании вермикулита до высоких температур порядка 500° молекулы воды изгоняются из пространства между силикатными слоями, однако минерал быстро регидратируется, как только он оказывается во влажных условиях при комнатной температуре. Таким образом, минерал имеет расширяющуюся решетку, но расширение не превышает $4,98 \text{ \AA}$, что соответствует толщине двух водных слоев. Если нагреть вермикулит до 700° , то после этого он уже не расширяется. Для такого вещества линии при 14 \AA и при более высоких порядках этого значения исчезают и появляются новая линия при $9,3 \text{ \AA}$ и другие характерные для слюд линии дифракционной картины.

Большая дискуссия развернулась вокруг вопроса о точном характере структуры водных слоев в вермикулите, и до сих пор между исследователями еще не достигнуто полного согласия. Грюнер [55] предположил, что вода вермикулита может быть представлена заряженными гидрониевыми группами $(\text{H}_3\text{O})^+$. Хендрикс и Джефферсон настаивают на существовании протяженной гексагональной сетки молекул воды (фиг. 17) (обсуждение этого вопроса см. ниже, в гл. 8). В последнее время Баршад [59, 60] и Уолкер [61, 62] независимо друг от друга отметили, что обменные катионы, расположенные между слоями слюды, должны влиять на состояние межслоевой воды. Эти исследователи показали, что такая зависимость имеет место в действительности (табл. 3).

Уолкер [62]¹ считает, что в естественном вермикулите вода находится в двух формах — «связанной» и «несвязанной». Связанная вода окружает Mg^{++} в виде гидратной оболочки из 6

¹ См. также Mathieson A. M., Walker G. F., Crystal structure of Magnesium — Vermiculite, *Am. Min.*, 39, No. 3/4, 231—255 (1954), где эти вопросы разобраны более полно. — *Прим. ред.*

молекул воды на один Mg^{++} образующих, возможно, октаэдрическую группировку. Протяженность по высоте занимаемого молекулами воды пространства, равная $4,98 \text{ \AA}$, отвечает группировкам, в которых октаэдрические группы лежат на своих гранях таким образом, что они занимают минимальное расстояние между смежными слоями. Несвязанная вода заполняет пространство между октаэдрическими группами воды. Согласно расчету Уолкера, отношение количества несвязанной воды ко всей межслоевой воде составляет 8:14. Как показал Уолкер, при нагревании вермикулита примерно до 110°C в закрытой трубке, так что регидратация оказывается невозможной, происходит частичное, но закономерное сжатие структуры до базального межплоскостного

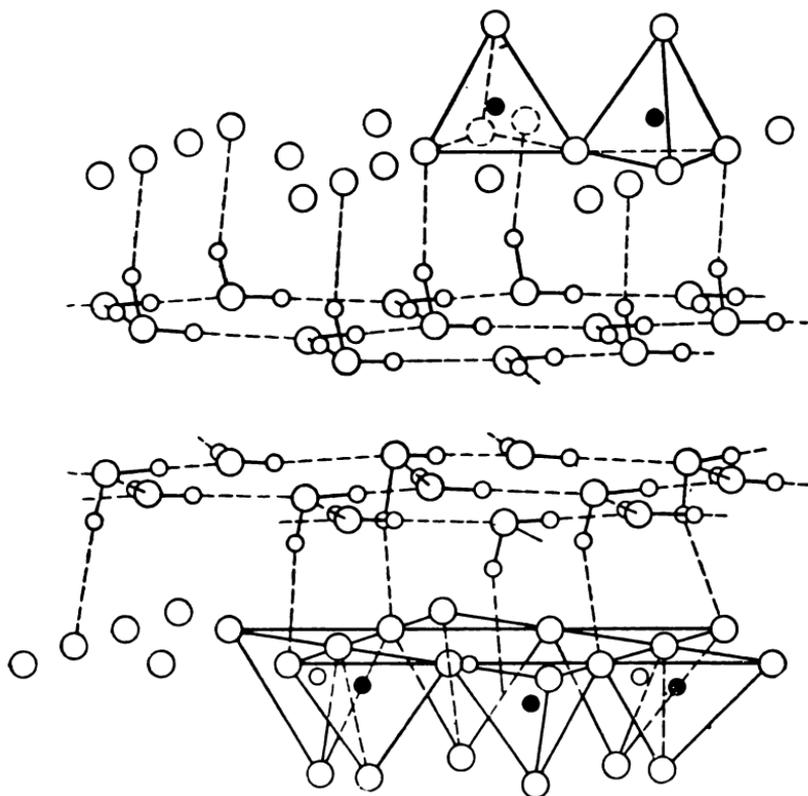
Таблица 3
Толщина водных слоев в вермикулите, насыщенном различными катионами, по Уолкеру [62]

Катион	$d(002), \text{ \AA}$	Толщина водного слоя, \AA
Mg^{++}	14,39	5,11
Ca^{++}	15,0	5,75
Sr^{++}	15,0	5,75
Ba^{++}	12,3	3,04
Li^+	12,2	2,94
Na^+	14,8	5,55
K^+	10,6 диффузн.	Около 1,34
NH_4	10,8 диффузн.	Около 1,54

расстояния в $11,8 \text{ \AA}$. Это соответствует толщине водного слоя в $2,54 \text{ \AA}$, которая равна толщине одного слоя молекул воды. По мнению Уолкера, при таком частичном сжатии удаляется несвязанная вода и распадается октаэдрическая сетка молекул воды вокруг Mg^{++} , причем эти молекулы выжимаются в одну плоскость между слюдяными слоями. Такой частично сплюснутый вермикулит весьма склонен к регидратации, что может быть связано с сильной тенденцией Mg^{++} к восстановлению своей октаэдрической оболочки.

Вермикулиты с Ba^{++} и Li^+ в качестве обменных катионов имеют, повидимому, единичный слой молекул воды между слюдяными слоями. У вермикулитов с K^+ и NH_4 пространство между слюдяными слоями меньше, чем это требуется единичным молекулярным водным слоем, и Баршад [59] рассматривает этот минерал как дегидратированный. Уолкер [62], тем не менее, считает, что и при K^+ и NH_4 имеется некоторое количество воды, а уменьшение межслоевого пространства объясняется частичным внедрением молекул воды в кремнекислородные сетки. По мнению Уолкера, при нагревании вермикулита, насыщенного K^+ , базальное межплоскостное расстояние уменьшается до $10,1 \text{ \AA}$. Концепция Уолкера иллюстрируется на фиг. 18. (Дальнейшее обсуждение вопроса о гидратации вермикулита см. в гл. 8.)

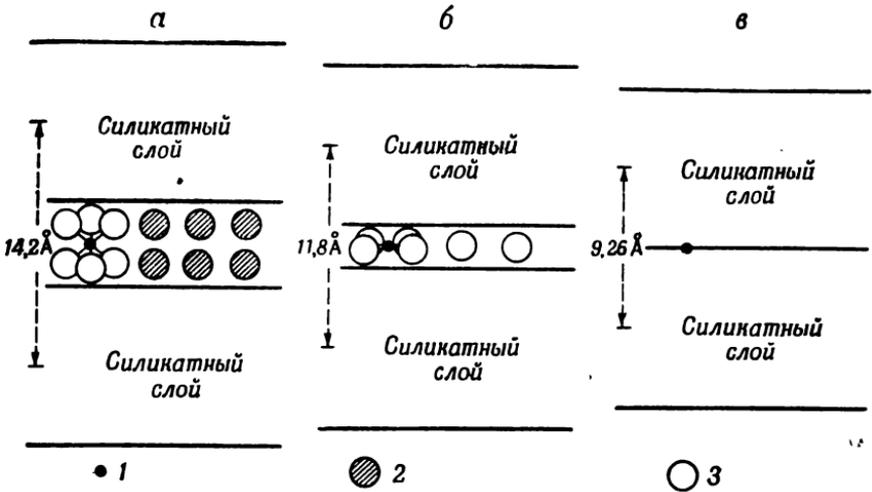
Поскольку вермикулит имеет расширяющуюся структуру и обладает электрически неуравновешенной решеткой с высокой емкостью катионного обмена, весьма существенно рассмотреть в каком отношении он находится к монтмориллониту, который



Фиг. 17. Схематическое изображение участка структуры вермикулита со слоями молекул воды (по Хендриксу и Джефферсону [57]).

обладает такими же особенностями. Вермикулит отличается от монтмориллонита тем, что его расширение благодаря воде ограничено расстоянием примерно в $4,98 \text{ \AA}$. Вермикулит поглощает некоторые органические молекулы (см. гл. 10) в пространстве между слоями слюды, но в отличие от монтмориллонита слои адсорбированных молекул тоньше и менее изменчивы. Эти особенности могут быть вызваны сравнительно большим размером частиц вермикулитовых слоев и значительно менее неупорядоченным наложением слоев вермикулита. Действительно, в вермикулите неупорядоченность структуры может касаться лишь одного из горизонтальных направлений. Все эти отличия объясняются, по-

видимому, тем, что неравномерность зарядов в вермикулите определяется главным образом, а возможно и целиком, тетраэдрической сеткой, тогда как в монтмориллоните она определяется октаэдрической сеткой.



Фиг. 18. Схема расположения межслоевых молекул воды в вермикулите (по Уолкеру [62]).

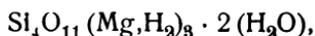
а — полностью гидратированный вермикулит; б — вермикулит, гидратированный примерно наполовину после удаления несвязанной воды; из 6 молекул воды исходной гидратной оболочки (см. а), по существу, лишь 4 молекулы остаются в соприкосновении с ионом магния; в — полностью дегидратированный вермикулит с атомами магния в пустотах между силикатными слоями. 1 — ион магния; 2 — «несвязанная» вода; 3 — «связанная» вода.

Если и имеются различия между вермикулитом — глинистым минералом и вермикулитом, представленным большими чешуйками, то они нам пока не известны. Подобного рода отличия, вероятно, должны быть незначительны и, по видимому, имеют тот же характер, что и отличия, предполагаемые для хорошо окристаллизованных хлоритов и хлоритов — глинистых минералов.

СЕПИОЛИТ-ПАЛЫГОРСКИТ-АТТАПУЛЬГИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Основные особенности структуры и состава этих минералов не выяснены достаточно хорошо. Согласно Ферсману [63], эти минералы образуют полный ряд от магниального конечного члена — сепиолита, до алюминиевого конечного члена, который был назван им парамонтмориллонитом. Всю серию Ферсман назвал палыгорскитовой. Лоншамбон [64], Мижен [65] и Кайер [66—68] детально исследовали многочисленные разновидности этих минералов, весьма разнообразные по относительному

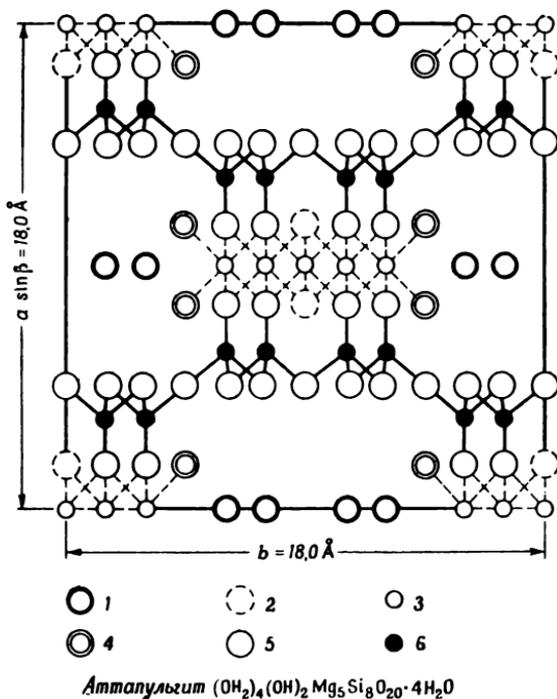
количественному содержанию в них алюминия и магния, но в то же время характеризующиеся сходными в общих чертах рентгеновскими диффракционными картинками и кривыми дегидратации. Авторы считали, что рассматриваемые минералы построены из амфиболоподобных двойных кремнекислородных цепей; удлинение их ориентировано параллельно оси *c*. Независимо от этих авторов Нагельшмидт [69] пришел к выводу, что должны существовать типы глинистых минералов, характеризующиеся волокнистым строением и построенные из кремнекислородных цепочек. Согласно Мижену [65], элементарная ячейка сепиолита является моноклинной, псевдоромбической и имеет параметры $a_0 = 2 \times 11,6 \text{ \AA}$, $b_0 = 2 \times 7,86 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5,33 \text{ \AA}$. Характерны ли эти параметры для всех сепиолитов, пока не установлено. Лоншамбон [64] предполагает для сепиолита формулу



которая соответствует исследованному им образцу и включает сдвоенные цепи Si_4O_{11} . Повидимому, магний может быть в значительной степени замещен железом или алюминием. Как указывают Мижен [65] и Лоншамбон [64], минералы данной группы содержат «цеолитную воду», т. е. воду, которая свободно держится в решетке и теряется при низких температурах (300°C), а также воду, которая теряется при более высоких температурах. Однако авторы не высказали каких-либо предположений о характере воды, теряемой при низких температурах.

Структура аттапульгита была изучена Де Лаппараном [70, 71], а впоследствии более подробно Брэдли [72]. Аттапульгит состоит из сдвоенных кремнекислородных цепей, которые направлены параллельно оси *c* и соединены друг с другом через атомы кислорода, расположенные на их продольных краях. Вершины тетраэдров последовательных цепей обращены в противоположные стороны. Вследствие этого сочлененные цепи образуют своего рода двойной рубчатый слой, в котором по два ряда тетраэдрических вершин через чередующиеся интервалы расположены в основании и в крышке слоев. Рубчатые слои расположены так, что вершины последовательных слоев обращены друг к другу, и слои сцеплены через атомы алюминия и (или) магния в октаэдрической координации, которые расположены между кислородными вершинами последовательных слоев (фиг. 19). Октаэдрический слой является таким же, как и в слоистых силикатах, однако он распространен лишь в одном направлении. Октаэдрический слой дополнен группами (ОН), расположенными в центральной части, а также гидроксильными группами у его свободных краев. Минерал обладает хорошей спайностью параллельно (110), что обусловлено слабой связью кремнекислородных

цепей через атомы О в рубчатом слое. Цепи молекул воды, протягивающиеся параллельно оси c , заполняют промежутки между амфиболовыми цепями. Эти пустоты могут вместить по 4 молекулы воды на элементарную ячейку. Повидимому, за счет этой воды и происходит дегидратация при низких температурах. По Брэдли [72], элементарная ячейка характеризуется следующими



Ф и г. 19. Схематическое изображение структуры аттапультита (по Брэдли [72]).

1 — H_2O ; 2 — гидроксилы; 3 — Mg или Al; 4 — OH_2 ; 5 — кислород; 6 — кремний.

размерами: $a_0 \sin \alpha = 12,9 \text{ \AA}$, $b_0 = 18 \text{ \AA}$ и $c_0 = 5,2 \text{ \AA}$. На элементарную ячейку приходится две молекулы, пространственная группа, вероятно, $C_{2h} = C2/m$. Структура уравновешена, и ее состав характеризуется идеальной формулой $(\text{OH}_2)_4(\text{OH})_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в которой трехвалентные катионы считаются эквивалентными $1,5 \text{ Mg}^{++}$. Предполагается некоторое замещение Si^{4+} на Al^{3+} . Как указывает Брэдли [72], замещения Mg^{++} или Si^{4+} на Al^{3+} или замещения обоих типов одновременно уменьшают прочность структуры, так что подобные замещения в больших масштабах

маловероятны и вряд ли существует алюминиевый конечный член данной серии.

Диффракционные данные для аттапульгита и некоторых сепиолитов сходны в общих чертах, однако наблюдается ряд четких отличий в деталях. Необходимы детальные исследования сепиолитов, чтобы установить отличия в структуре между ними и аттапульгитом¹.

СМЕШАННО-СЛОИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ

Многие глинистые вещества представляют смесь глинистых минералов. Смесь может состоять из дискретных частиц глинистых минералов, при этом частицы одного из глинистых минералов не ориентированы относительно соседних частиц других глинистых минералов.

Другой тип сочетания глинистых минералов выражается в переслаивании слоистых глинистых минералов; отдельные слои каждого минерального типа имеют толщину порядка одного или нескольких алюмосиликатных слоев. Возможность существования смешанно-слоистых структур объясняется тем обстоятельством, что слои различных слоистых глинистых минералов весьма сходны друг с другом, так как сложены кремнекислородными тетраэдрически-гексагональными сетками и плотно упакованными октаэдрическими сетками, состоящими из атомов кислорода и гидроксильных групп. Вследствие этого и возможны смешанно-слоистые структуры, столь же устойчивые, как и структуры из одинаковых слоев.

Существуют смешанно-слоистые структуры двух различных типов. Переслаивание может быть упорядоченным; это означает, что наложение слоев в направлении оси *c* представляет собой регулярное чередование различных слоев. Результирующая структура обладает следующими отличительными особенностями: элементарная ячейка определяется суммой составляющих слоев, а в диффракционных картинах наблюдаются регулярные базальные отражения (001). Примером упорядоченного смешанно-слоистого минерала является хлорит, состоящий из регулярно чередующихся слюдяных и бруситовых слоев (см. стр. 89—92).

Другой тип смешанно-слоистой структуры характеризуется беспорядочным, нерегулярным переслаиванием слоев. Важное значение такого беспорядочного сочетания было отмечено Грю-

¹ По данным Надь и Брэдли (*Am. Min.*, 40, 885—892, 1955), структура сепиолита с $a_0 = 13,4$, $b_0 = 27,0$ и $c_0 = 53$ Å состоит из кремнекислородных тетраэдров, сочлененных в ленты, каждая из которых состоит из 3 пироксеновых цепочек. Цепочки вытянуты вдоль оси *c* и связаны друг с другом бруситовым слоем. Структура имеет много общего со структурой аттапульгита. — *Прим. ред.*

нером [54]; позже Хендрикс и Теллер [73] и Брэдли [74] разработали теорию этого типа структуры. Смешанно-слоистые структуры, повидимому, обычны для глинистых веществ. Их изучение связано со значительными трудностями, и во многих случаях исследователи не смогли их обнаружить. Особенно распространено смешанное сочетание слоев иллита и монтмориллонита, хлорита и вермикулита. Описаны также образования, которые, вероятно, представляют собой смесь иллита и каолинита [75]¹.

Как отмечено выше (стр. 52—56), в литературе известны наименования многих глинистых минералов, существование которых сомнительно или опровергнуто. Не исключено, что многие из этих «разновидностей» являются смешанно-слоистыми сочетаниями. Необходима совершенная техника рентгеноструктурного исследования (стр. 131) для выявления смешанно-слоистых минералов. В некоторых случаях большую помощь может оказать дифференциальный термический анализ. На базе одних только оптических исследований смешанное наложение очень часто не может быть обнаружено. Следовательно, идентификация глинистых минералов, основанная на одних оптических исследованиях, должна производиться с большой осторожностью.

Беспорядочным смешанно-слоистым глинистым минералом, изменчивым по самому своему существу, не могут быть даны особые названия. Они могут лишь обозначаться как смеси тех или иных конкретных слоев определенных глинистых минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pauling L., The structure of micas and related Minerals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 16, 123—129 (1930).
2. Ross C. S., Kerr P. F., Halloysite and allophane, *U. S. Geol. Surv., Prof. Pap. 185G.*, 135—148 (1934).
3. Pauling L., The structure of the chlorites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, 16, 578—582 (1930).
4. Gruner J. W., The crystal structure of kaolinite, *Z. Krist.*, 85, 75—88 (1932).
5. Brindley G. W., Robinson K., The structure of kaolinite, *Min. Mag.*, 27, 242—253 (1946).
6. Brindley G. W., The kaolin minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. II, 32—75, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Каолинитовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы

¹ См. по этому вопросу Франк-Каменецкий В. А., О смешанно-слоистых структурах глинистых минералов как особом типе закономерных сростаний кристаллов, *Совещание по минералогии осад. обр.*, Львов, 1955. — *Прим. ред.*

- определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 44—92, 1955).
7. Ross C. S., Kerr P. F., The kaolin minerals, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 165E, 151—176 (1931).
 8. Brindley G. W., Robinson K., Randomness in the structures of kaolinitic clay minerals, *Trans. Faraday Soc.*, 42B, 198—205 (1946).
 9. Grimshaw R. W., Heaton E., Roberts A. L., Constitution of refractory clays, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 44, 69—92 (1945).
 10. Grim R. E., Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals, *Am. Min.*, 32, 493—501 (1947).
 11. Brindley G. W., Structural relationships in the kaolin group of minerals, presented before *Intern. Geol. Congress*, London (1948).
 12. Roberts A. L., Grimshaw R. W., The principal clay mineral in certain refractory and bond clays, presented before *Intern. Geol. Congress*, London (1948).
 13. Gruner J. W., Crystal structure of dickite, *Z. Krist.*, 83, 394—404 (1932).
 14. Gruner J. W., The crystal structure of nacrite and a comparison of certain optical properties of the kaolin group with its structure, *Z. Krist.*, 85, 345—354 (1933).
 15. Ksanda C. J., Barth T. F. W., Note on the structure of dickite and other clay minerals, *Am. Min.* 20, 631—637 (1935).
 16. Hendricks S. B., On the structure of the clay minerals: dickite, halloysite and hydrated halloysite, *Am. Min.*, 23, 295—301 (1938).
 17. Hendricks S. B., Crystal structure of nacrite and the polymorphism of the kaolin minerals, *Z. Krist.*, 100, 509—518 (1938).
 18. Hendricks S. B., Lattice structure of clay minerals and some properties of clays, *J. Geol.*, 50, 276—290 (1942).
 19. Mehmel M., Ueber die Struktur von halloysit und Metahalloysite, *Z. Krist.*, 90, 35—43 (1935).
 20. Edelman C. H., Favejee J. C. L., On the crystal structure of montmorillonite and halloysite, *Z. Krist.*, 102, 417—431 (1940).
 21. Stout P. P., Alternations in the crystal structure of the clay minerals as a result of phosphate fixation, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 4, 177—182 (1939).
 22. Hendricks S. B., Jefferson M. E., Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clay, *Am. Min.*, 23, 863—875 (1938).
 23. Brindley G. W., Robinson K., X-ray studies of halloysite and metahalloysite, I, The structure of metahalloysite, *Min. Mag.*, 28, 393—407 (1948).
 24. Brindley G. W., Goodyear J., X-ray studies of halloysite and metahalloysite, II, The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity, *Min. Mag.*, 28, 407—422 (1948).
 25. Brindley G. W., Robinson K., Goodyear J., X-ray studies of halloysite and metahalloysite, III, Effect of temperature and pressure

- on the transition from halloysite to metahalloysite, *Min. Mag.*, **28**, 423—428 (1948).
26. Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A., Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Min.*, **35**, 463—484 (1950).
 27. Hofmann U., Endell K., Wilm D., Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite, *Z. Krist.*, **86**, 340—348 (1933).
 28. Maegdefrau E., Hofmann U., Die Kristallstruktur des Montmorillonits, *Z. Krist.*, **98**, 299—323 (1937).
 29. Marshall C. E., Layer Lattices and base-exchange clays, *Z. Krist.*, **91**, 433—449 (1935).
 30. Mering J., On the hydration of Montmorillonite, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 205—219 (1946).
 31. Bradley W. F., Grim R. E., Colloidal properties of layer silicates, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **52**, 1404—1413 (1948).
 32. Bradley W. F., Grim R. E., Clark G. L., A study of the behavior of montmorillonite on wetting, *Z. Krist.*, **97**, 216—222 (1937).
 33. Roth R. S., The structure of montmorillonite in relation to the properties of certain bentonites, Ph. D. thesis, Univ. of Illinois (1951).
 34. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the Montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **205B**, 23—77 (1945).
 35. MacEwan D. M. C., The montmorillonite minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. IV, 86—137, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Мак-Эван Д. М., Монтмориллонитовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 103—159, 1955).
 36. Brown G., A fourier investigation of montmorillonite, *Min. Soc. Great Britain Clay Min. Bull.* **4**, 109—111 (1950).
 37. Edelman C. H., Relations entre les propriétés et la structure de quelques minéraux argileux, *Verre Silicates Ind.*, **12**, 3—6 (1947).
 38. Berger G., De Structuur van Montmorilloniet, *Chem. Weekblad*, **38**, 42—43 (1941).
 39. Duell H., Huber G., Iberg R., Organische Derivate von Tonmineralien, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1229—1232 (1950).
 40. McConnell D., The crystal chemistry of montmorillonite, *Am. Min.*, **35**, 166—172 (1950).
 41. Mauguin C. H., Etude des micas au moyens des rayons X, *Compt. rend.*, **185**, 288—291 (1927).
 42. Mauguin C. H., Etude des micas au moyens des rayons X, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **51**, 285—332 (1928).
 43. Jackson W. W., West J., The crystal structure of muscovite, *Z. Krist.*, **76**, 211—227 (1930).
 44. Jackson W. W., West J., The crystal structure of muscovite, *Z. Krist.*, **85**, 160—164 (1933).
 45. Winchell A. N., Studies in the mica group, *Am. J. Sci.*, ser. 5, **9**, 309—327, 415—430 (1925).

46. Hendricks S. B., Jefferson M., Polymorphism of the micas with optical measurements, *Am. Min.*, **24**, 729—771 (1939).
47. Grim R. E., Bray R. M., Bradley W. F., The mica in argillaceous sediments, *Am. Min.*, **22**, 813—829 (1937).
48. Grim R. E., Bradley W. F., Brown G., The mica clay minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Чап. V, 138—172, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Грим Р. Е., Брэдли В. Ф., Браун Г., Слюдистые минералы глин (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 160—190, 1955).
49. Walker G. F., Trioctahedral minerals in soil-clays of Northeast Scotland, *Min. Mag.*, **29**, 72—84 (1950).
50. Hendricks S. B., Ross C. S., The chemical composition and genesis of glauconite and celadonite, *Am. Min.*, **26**, 683—708 (1941).
51. McMurchy R. C., Structure of chlorites, *Z. Krist.*, **88**, 420—432 (1934).
52. Robinson K., Brindley G. W., Structure of chlorites, *Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. Sect.*, **5**, 102—108 (1948).
53. Brindley G. W., Robinson K., The chlorite minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Чап. VI, 172—198, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). См. русский перевод: Бриндли Г. В., Робинсон К., Хлоритовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 191—216, 1955).
54. Gruner J. W., Vermiculite and hydrobiotite structures, *Am. Min.*, **19**, 557—575 (1934).
55. Gruner J. W., Water layers in vermiculite, *Am. Min.*, **24**, 428—433 (1939).
56. Hendricks S. B., Jefferson M. E., Crystal structure of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites, *Am. Min.*, **23**, 851—863 (1938).
57. Hendricks S. B., Jefferson M. E. Structures of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of the clays, *Am. Min.*, **23**, 863—875 (1938).
58. Barshad I., Vermiculite and its relation to biotite, *Am. Min.*, **33**, 655—678 (1948).
59. Barshad I., The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite, *Am. Min.*, **34**, 675—684 (1949).
60. Barshad I., The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type crystal lattice, *Am. Min.*, **35**, 225—238 (1950).
61. Walker G. F., Water layers in vermiculite, *Nature*, **163**, 726 (1949).
62. Walker G. F., Vermiculite and some related mixed-layer minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Чап. VII, 199—223, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Уокер Г. Ф., Вермикулит и некоторые родственные ему минералы со смешанными слоями (в сборнике статей «Рентгеновские ме-

- тоды определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 217—241, 1955).
63. Ферсман А. Е., Исследования в области магнезиальных силикатов, *Зап. Имп. Акад. Наук*, **32**, 377—392 (1913).
 64. Longchambon H., Sur certaines caractéristiques de la sepiolite d'Ampeandrava et la formule des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **60**, 232—276 (1937).
 65. Migeon G., Contribution a l'étude de la définition des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **59**, 6—133 (1936).
 66. Caillere S., Etude de quelques silicates magnésiens à facies asbestiforme ou papyrace n'appartenant pas de groupe de l'antigorite, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **59**, 353—386 (1936).
 67. Caillere S., Sepiolite, X-ray identification and structure of the clay minerals, Чаp. VIII, 224—233, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Кайер С., Сепиолит (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 242—250, 1955).
 68. Caillere S., Henin S., Palygorskite-attapulgit, X-ray identification of the clay minerals, Чаp. IX, 234—243, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Кайер С., Энэн С., Пальгорскит-аттапульгит (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 251—259, 1955).
 69. Nagelschmidt G., Rod-shaped clay particles, *Nature*, **142**, 114—115 (1938).
 70. De Lapparent J., Défense del'attapulgit, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **61**, 253—283 (1938).
 71. De Lapparent J., Argile attapulgitique, *Compt. rend.*, **212**, 971—974 (1941).
 72. Bradley W. F., The structural scheme of attapulgit, *Am. Min.*, **25**, 405—410 (1940).
 73. Hendricks S. B., Teller E., X-ray interference in partially ordered layer lattices, *J. Chem. Phys.*, **10**, 147—167 (1942).
 74. Bradley W. F., Diagnostic criteria for clay minerals, *Am. Min.*, **30**, 704—713 (1945).
 75. De Lapparent J., Constitution et origine de la leverrierite, *Compt. rend.*, **198**, 669—671 (1934).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Каолинитовые минералы

- Alvfeldt O., X-ray study on kaolinite as an alteration of spodumene from Varuträsk, *Geol. i. Stockholm Forh.*, **63**, 49—51 (1941).
- Brindley G. W., Robinson K., X-ray study of some kaolinitic Fireclays, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **46**, 49—62 (1947).

- Gruner J. W., Density and structural relations of kaolinites and anauxites, *Am. Min.*, **22**, 855—860 (1937).
- Gruner J. W., Progress in silicate structures, *Am. Min.*, **33**, 679—691 (1948).
- Hendricks S. B., Concerning the crystal structure of kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the composition of anauxite, *Z. Krist.*, **95**, 247—252 (1936).

Галлуазитовые минералы

- Alexander L. T., Faust G., Hendricks S. B., Insley H., Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, *Am. Min.*, **28**, 1—18 (1943).
- Brammall A., The layer-lattice in relation to mineral chemistry, *Sci. Progress*, **31**, No. 124 (April, 1937).
- Correns C. W., Mehmel M., Ueber die optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit and Montmorillonit, *Z. Krist.*, **94**, 337—348 (1936).
- Hofmann U., Neues aus der Chemie des Tons, *Die Chemie*, **55**, 283—289 (1942).
- Nagelschmidt G., Röntgenographische Untersuchungen an Tonen, *Z. Krist.*, **87**, 120—146 (1934).
- Ross C. S., Minerals and mineral relationships of the clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 173—183 (1945).

Монтмориллонит

- Cornet I., Expansion of the montmorillonite lattice on hydration, *J. Chem. Phys.*, **18**, 623—626 (1950).
- Forslind E., The clay-water system, I, Crystal structure and water adsorption of the clay minerals, *Swed. Cement Concrete Research Inst. Bull.* **11** (1948).
- Гинзбург И. И., Нонtronиты Южного Урала, *ДАН СССР*, 41—61 (1946).
- Gruner J. W., The structural relationships of nontronites and montmorillonites, *Am. Min.*, **20**, 475—483 (1935).
- Hendricks S. B., Ross C. S., Lattice limitations of montmorillonite, *Z. Krist.*, **100**, 251—264 (1938).
- Hofmann U., Bilke W., Ueber die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögens des Montmorillonites, *Kolloid-Z.*, **77**, 239—251 (1936).
- Hofmann U., Hausdorf A., Kristallstruktur und innerkristalline Quellung von Montmorillonit, *Z. Krist.*, **104**, 265—293 (1942).
- Jackson M. L., Hellman N. N., X-ray diffraction procedure for positive differentiation of montmorillonite from hydrous mica, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **6**, 133—145 (1941).

- Kelley W. P., Calculating formulas for fine-grained minerals on the basis of chemical analyses, *Am. Min.*, **30**, 1—26 (1945).
- MacEwan D. M. C., A trioctahedral montmorillonite derived from biotite, *Abstracts, 18th Intern. Geol. Congr.*, 128 (1948).
- Marshall C. E., The constitution of the minerals, *Sci. Progress*, **30**, 422—433 (1936).
- Marshall C. E., The colloidal properties of clays as related to their crystal structure, *J. Phys. Chem.*, **41**, 935—942 (1937).
- Nagelschmidt G., On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite, *Z. Krist. A.*, **93**, 481—487 (1936).
- Nagelschmidt G., On the atomic arrangement and variability of the members of the montmorillonite group, *Min. Mag.*, **25**, 140—155 (1938).
- Noll W., Zur Kenntniss des Nontronits, *Chem. Erde*, **5**, 373—384 (1930).
- Ross C. S., Hendricks S. B., Clay minerals of the montmorillonite group, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **6**, 58—62 (1941).
- Седлецкий И. Д., Коллоидно-дисперсная минералогия, *Изв. АН СССР* (1945).
- Stresse H., Hofmann U., Synthese von Magnesium-Silikatgelen mit zweidimensional regelmässiger Struktur, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **247**, 65—95 (1941).
- Winkler H. G. F., Kristallstruktur von Montmorillonit, *Z. Krist.*, **105**, 291—303 (1943).

Иллит

- Andreatta C., A new type of illite-hydromica in a hydrothermal deposit, *Min. Soc. Gr. Britain Min. Bull.* **1**, 96—99 (1949).
- Bannister F. A., Brammallite. (sodium illite): a new mineral from Llan-debie, South Wales, *Min. Mag.*, **26**, 304—307 (1943).
- Grim R. E., Petrology of the pennsylvanian shales and noncalcareous underclays associated with Illinois coals, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **14**, 18—25 (1934).
- Gruner J. W., The structural relationship of glauconite and mica, *Am. Min.*, **20**, 699—714 (1935).
- Hellman N. N., Aldrich D. G., Jackson M. L., Further note on an X-ray diffraction procedure for the positive differentiation of montmorillonite and hydrous mica, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **7**, 197—199 (1943).
- Hofmann U., Endell J., Maegdefrau E., Specific identity of the clay mineral, sarospatite, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **24**, 339—344 (1942).
- Hofmann U., Endell K., Wilm D., Röntgenographische Untersuchungen an Tonen, *Angew. Chem.*, **47**, 539—547 (1934).
- Maegdefrau E., Hofmann U., Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen, *Z. Krist.*, **90**, 31—59 (1937).
- Nagelschmidt G., X-ray investigation of clays, *Z. Krist.*, **97**, 514—521 (1937).
- Nagelschmidt G., Roentgen-ray diffraction experiments on illite and bravaisite, *Min. Mag.*, **27**, 59—61 (1944).

Хлорит

- Brindley G. W., Oughton B. M., Robinson K., Polymorphism of the chlorites, I, Ordered structures, *Acta Cryst.*, **3**, 408—416 (1950).
- Mauguin C. H., X-ray studies of chlorites, *Compt. rend.*, **186**, 1852—1855 (1928).
- Mauguin C. H., Unit cell of chlorites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **53**, 279—300 (1930).
- Orcel J., Chemical composition of the chlorites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **50**, 70—454 (1927).
- Сердюченко Д. П., Химический состав хлоритов, *ДАН СССР*, **60**, 1561—1564 (1948).
- Stephen I., MacEwan D. M. C., Swelling chlorite, *Min. Soc. Great Britain Clay Min. Bull.*, **4** (1949).

Вермикулит

- Barshad I., Vermiculite in soil clays, *Soil Sci.*, **61**, 423—442 (1946).
- Caillere S., Henin S., Transformation of minerals of the montmorillonite family into 10 Å micas, *Min. Mag.*, **28**, 606—611 (1949).
- Caillere S., Henin S., Experimental formation of chlorites from montmorillonite, *Min. Mag.*, **28**, 612—620 (1949).
- Казанцев В. П., Структура вермикулита, *Зап. Всеросс. Мин. Общ.*, сер. 2, **63**, 464—480 (1934).
- MacEwan D. M. C., Chlorites and vermiculites in soil clays, *Verre Silicates Ind.*, **13**, 41—46 (1948).
- Wager L. R., Hydrobiotite, *Proc. Yorkshire Geol. Soc.*, **25**, 366—372 (1944).
- Walker G. F., The decomposition of biotite in soils, *Min. Mag.*, **28**, 693—703 (1949).

Сепиолит-аттапульгит-палыгорскит

- Caillere S., Henin S., New observations on the mineral from Allevard — a type of very aluminous palygorskite, *Compt. rend.*, **222**, 328—329 (1946).
- Caillere S., Henin S., Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols, *Ann. Agron.*, **17**, Part 1, 23—72 (1947).
- Caldwell O. G., Marshall C. E., A study of some chemical and physical properties of the clay minerals nontronite, attapulgitite and saponite, *Coll. Agr. Univ. Missouri Research Bull.* 354 (1942).
- De Lapparent J., Formula and structure of attapulgitite, *Compt. rend.*, **202**, 1728—1731 (1935).
- De Lapparent J., The constituents of Fuller's earths, *Ann. office natl. combustibles liquides*, 863—943 (1936).
- De Lapparent J., A propos de l'attapulgitite, *Z. Krist.*, **97**, 237—248 (1937).

- De Lapparent J., Formules structurales et classification des argiles, *Z. Krist.*, **98**, 233—258 (1938).
- Deriberé M., Le minéral papyrace de la table (Savoie), *Bull. Soc. Franç. Min.*, **66**, 222—237 (1943).
- Kaufman A. J., Fibrous sepiolites from Yavapai county, Arizona, *Am. Min.*, **28**, 512—520 (1943).
- Longchambon H., Migeon G., Sur la définition des sepiolites, *Compt. rend.*, **200**, 1946—1949 (1935).
- Longchambon H., Migeon G., Sur les sepiolites, *Compt. rend.*, **204**, 431—434 (1936).
- Longchambon H., Sur les caractéristiques des palygorskites, *Compt. rend.*, **204**, 55—58 (1937).
- Marshall C. E., Caldwell O. G., The colloid chemistry of the clay mineral attapulgite, *J. Phys. Chem.*, **51**, 311—320 (1947).
- Urbain P., Classification of hydrated aluminium silicates, *Compt. rend. Soc. Géol. France*, 147—149 (1936).
- Звягин Б. Б. *, Электронографическое исследование минералов монтмориллонитовой группы, *ДАН СССР*, **86**, № 1 (1952).
- Звягин Б. Б. *, Электронографическое исследование минералов каолининовой группы, *ДАН СССР*, **96**, № 4 (1954).
- Звягин Б. Б. *, Структурный анализ минералов методом электронографии, *Тр. Всес. совещ. работ. Минералого-петрографических лабораторий, Госгеолтехиздат* (1955).
- Звягин Б. Б. *, Пинскер З. Г., Электронографическое исследование структуры монтмориллонита, *ДАН СССР*, **68**, № 20 (1949).
- Пинскер З. Г. *, Электронографическое определение элементарной ячейки и пространственной группы каолинита, *ДАН СССР*, **73**, № 1 (1950).
- Пинскер З. Г. *, Электронографическое и электрономикроскопическое исследование глинистых минералов, *Тр. Биогеохим. лабор. Инстит. Геох. и Анал. Хим. АН СССР*, **10**, 116 (1954).
- Франк-Каменецкий В. А. *, О палыгорскитах и их кристаллическом строении, *Мин. сб. Львов. геол. общ.*, вып. 9, 359—366 (1955).
- Nagu V., Bradley W. F. *, The structural scheme of sepiolite, *Am. Min.*, **40**, 885—1892 (1955).

* Дополнение редактора.

ГЛАВА 5

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В настоящей главе приводятся данные рентгеноструктурных исследований глинистых минералов и рассматривается возможность использования этих данных для определения минералов. Диффракционные свойства многих глинистых минералов в значительной степени сходны, вследствие чего определения, основанные на данных рентгеновской диффракции, часто представляют собой сложную задачу.

Содержащиеся в настоящей главе и в таблицах рентгеновские данные приведены в kX ; они сопоставлены со значениями, полученными для кальцита. Последние определения числа Авогадро, от которого зависит абсолютное значение межплоскостного расстояния кальцита, показывают, что для перехода от значений, выраженных в kX , к ангстремам (Å) первые должны быть умножены на 1,00202 [1—3]. Различия между единицами измерения kX и Å существенны лишь в тех случаях, когда точность измерений достигает 0,5%.

Структурные данные выражены нами в единицах kX в связи с тем, что эти единицы используются в недавно вышедшей под редакцией Г. В. Бриндли книге «Рентгеновское определение и структура глинистых минералов», изданной в качестве монографии Минералогическим обществом Великобритании¹. Приводимые ниже структурные данные заимствованы из этой книги, на что было получено особое разрешение.

Глинистые минералы в подавляющем большинстве состоят из весьма мелких частиц. Для получения рентгеноструктурных данных обычно используются те или иные варианты метода порошка. Вследствие специфических особенностей глинистых минералов для их исследования часто требуются особые камеры и особая экспериментальная методика. Камеры и методики, полностью удовлетворяющие требованиям исследования других материалов, не могут быть применены к глинистым минералам. В последнее время вопрос о применении рентгеновских методов к исследова-

¹ См. русский перевод в сборнике «Рентгеновские методы определения и кристаллическая структура минералов глин» (Издательство иностранной литературы, 1955). — *Прим. ред.*

нию глинистых минералов был рассмотрен Бриндли [4], и в ниже-следующем изложении многое заимствовано из его работы. Для ознакомления с общими проблемами рентгеновских методов следует обратиться к известным работам Брегга [5, 6], Бургера [7], Джеймса [8], Вильсона [9] и др. [10]¹.

Для глинистых минералов характерно незначительное число рефлексов (если только такие имеются), соответствующих межплоскостным расстояниям, меньшим чем 1 kX . В силу этого при медном K_{α} -излучении нет необходимости распространять пленку или камеру за пределы угловых значений 2θ порядка 90 или 100° . Отсюда ясно, что образец может быть помещен ближе к фокусу рентгеновской трубки и время экспозиции может быть сокращено благодаря удалению той части обычной цилиндрической камеры, которая соответствует интервалу $90^{\circ} < 2\theta < 180^{\circ}$.

Часто наиболее важными рефлексами глинистых минералов являются базальные рефлексы первых порядков. Эти рефлексы могут соответствовать большим ($20\text{--}30 \text{ \AA}$) межплоскостным расстояниям. Для получения отчетливой регистрации таких рефлексов, лежащих в области малых углов отражения, необходимы особые камеры и особая экспериментальная техника исследования. Для изучения точной формы или профилей таких рефлексов требуются камеры, в которых возможна регистрация межплоскостных расстояний порядка 50 \AA [11, 12]. При обычных исследованиях глинистых минералов используются камеры диаметром от 9 до 20 см .

Большинство глинистых минералов состоит из чешуйчатых частиц, вследствие чего при приготовлении порошкового препарата в нем легко может возникнуть агрегатная ориентировка чешуек. В связи с этим нужна особая предосторожность в приготовлении и установке в камере препаратов глин; в противном случае благодаря расположению частиц ориентированными агрегатами будут получены базальные рефлексы с повышенной интенсивностью. Для некоторых видов исследования эти базальные рефлексы особенно желательны. Например, при исследовании смешанно-слоистых структур указанная тенденция к образованию ориентированных агрегатов весьма полезна. Брэдди, Грим и Кларк [13] описали способ приготовления хорошо ориентированных агрегатов и их использования в рентгеноструктурных исследованиях.

¹ На русском языке можно рекомендовать следующие издания: Г. С. Жданов, Основы рентгеновского структурного анализа, Гостехиздат, 1940; А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехтеориздат, 1950; А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952. — *Прим. ред.*

В монтмориллонитовых и вермикулитовых глинах базальные межплоскостные расстояния меняются в зависимости от влажности окружающей среды. Вследствие этого может оказаться необходимым контролировать влажность воздуха внутри камеры. В последнее время были предложены специальные методы использования органических комплексов глинистых минералов [14, 15] (см. стр. 121, 127) при их рентгеновском исследовании. Эти методы имеют первостепенное значение для целей определения минералов глин.

Несовершенства кристаллов сказываются в особенностях диффракционных картин, и их анализ особенно существенен для глинистых минералов. Ниже перечисляются возможные типы несовершенства.

Вследствие высокосимметричного расположения атомов в различных слоях и сравнительно слабых сил связи между слоями последние могут смещаться относительно друг друга. При этом геометрические особенности расположения атомных слоев, непосредственно прилегающих друг к другу, остаются теми же, хотя взаимное расположение более отдаленных атомов разных силикатных слоев может изменяться. Следствием таких несовершенств является отсутствие отражений некоторых типов. Если слои смещены беспорядочно в двух неколлинеарных направлениях, важнейшей чертой соответствующих диффракционных картин являются эффекты двумерной диффракции. Если, например, смещения происходят в направлении обеих осей a и b , то из всех рефлексов hkl единственно возможны рефлексы $(00l)$. Эффекты двумерной диффракции в этом случае являются следствием упорядоченности в пределах слоев, и соответствующие рефлексы индицируются лишь двумя индексами, именно индексами hk . Эти рефлексы представлены скорее широкими полосами диффракции, чем острыми линиями, и поэтому обычно легко распознаются.

Другой тип несовершенства представлен в смешанно-слоистых структурах, в которых переслаиваются слои различного типа. Так как слои многих глинистых минералов весьма сходны (состоят из кремнекислородных тетраэдрических слоев и плотно упакованных слоев из атомов кислорода и гидроксильных групп), они могут переслаиваться, образуя структуры, почти столь же устойчивые, как и структуры, состоящие из слоев одного типа. Если чередование различных слоев упорядоченное, то результирующая структура определяется единой элементарной ячейкой, только больших размеров. Примером служит хлорит. При неупорядоченном чередовании различных слоев возникают новые диффракционные эффекты, в частности в диффракционных картинах появляются нецелочисленные серии отражений от базальных плоскостей (см. стр. 131—133).

Форма и размеры кристаллических частиц, подвергаемых рентгеновскому исследованию, также вызывают определенные диффракционные эффекты. Так, если кристаллические частицы имеют определенную форму, форму пластинок или палочек, то некоторые рефлексы могут быть более широкими, чем другие. Изучение диффузности рефлексов и их профиля должно давать сведения о форме и размерах кристаллов. Однако несовершенства решеток глинистых минералов также могут быть причиной аналогичных диффракционных эффектов, и в лучшем случае можно рассчитывать только на качественные результаты. Значительно более полные данные о размере и форме частиц с большим успехом могут быть получены с помощью электронной микроскопии.

КАОЛИНИТОВЫЕ И ГАЛЛУАЗИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Диффракционные данные для каолинита и галлуазита (слабо гидратированного типа) приведены в табл. 4, заимствованной из работ Бриндли и Робинсона [16—18] и Бриндли [19], для накрита и диккита — в табл. 5, взятой у Грюнера [20, 21] и Бриндли [19]¹.

Определение каолининовой группы с помощью рентгеновской диффракции несложно, однако определение отдельных представителей этой группы может оказаться затруднительным. Обычно для целей идентификации наиболее подходящими являются базальные рефлексы, выделяющиеся в диффракционной картине примерно при $7,14 \text{ kX}$ (001) и $3,57 \text{ kX}$ (002).

¹ В приводимых в настоящей книге таблицах, содержащих межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов порошковых рентгенограмм, используются следующие условные обозначения:

d — межплоскостное расстояние в килоиксах (kX) или ангстремах (Å);

I — относительная интенсивность линии на рентгенограмме. Для обозначения относительных интенсивностей в книге используется или десятибалльная (иногда девятибалльная) цифровая система, где 10 — наиболее интенсивная, а 1 — наиболее слабая линия рентгенограммы, или сокращенные буквенные обозначения:

оос — очень очень сильная линия

ос — очень сильная

с — сильная

срс — средне-сильная

ср — средняя

слср — слабо-средняя

сл — слабая

срсл — средне-слабая

осл — очень слабая

оосл — очень очень слабая

Кроме того, для обозначения характера линий на рентгенограммах используются следующие сокращения: р — резкая; ор — очень резкая; ш — широкая; ош — очень широкая; в — хорошо видимая; д — диффузия.

Ф — форма полосы

н — нечеткий край линии.

Таблица 4

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов в порошковых рентгенограммах хорошо окристаллизованного каолинита, плохо окристаллизованного каолинита и слабо гидратированной разновидности галлуазита, по Бриндли и Робинсону [16—18] и Бриндли [19]

Хорошо окристаллизованный каолинит			Плохо окристаллизованный каолинит			Галлуазит, слабо гидратированный		
<i>I</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	(00 <i>l</i>) или <i>hk</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
10 +	7,15	001 → 001	7,15	10 → 001	7,2—7,5		8	
4	4,45 ₅	020 → 02,11	4,45 ₅	8				
6	4,35	1 $\bar{1}$ 0 → 110 сл	4,36	↘	02,11	4,422	10 +	
6	4,17	11 $\bar{1}$ → 11 $\bar{1}$ сл	4,14 ₅	2				
3	4,12	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$ ↗						
4	3,837	02 $\bar{1}$						
2	3,734	021						
10 +	3,566	002 → 002	3,57	10	002	3,578	8	
4	3,365	111						
2	3,138	11 $\bar{2}$						
2	3,091	1 $\bar{1}$ $\bar{2}$						
2	2,748	022						
8	2,553	20 $\bar{1}$ → 20 $\bar{1}$	2,55 ₅	7	↘	13,20	2,559	7
		1 $\bar{3}$ 0 → 130						
		130 ↗						
4	2,521	13 $\bar{1}$ ↘	2,50	7	↗		(2,48)	2
		11 $\bar{2}$ ↘						
		13 $\bar{1}$ ↗						
9	2,486	112						
		200 → 200						
7	2,374	003 → 003	2,375	7 → 003		2,403	2	
		20 $\bar{2}$ → 20 $\bar{2}$				(2,33)	2	
10	2,331	1 $\bar{3}$ 1 → 131	2,325	8ш				
		11 $\bar{3}$ ↗						
9	2,284	1 $\bar{1}$ $\bar{3}$ ↗						
		131 ↗						

Продолжение табл. 4

Хорошо окристаллизованный каолинит			Плохо окристаллизованный каолинит			Галлуазит, слабо гидратированный		
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	(001) или <i>hk</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
1	2,243	13 $\bar{2}$, 040	-----			↘ 04,22	2,218	1
3	2,182	13 $\bar{2}$, 22 $\bar{0}$	-----			↗		
2	2,127	02 $\bar{3}$, 041						
1	2,057	22 $\bar{2}$						
7	1,985	20 $\bar{3}$ → 20 $\bar{3}$ 13 $\bar{2}$ → 132	} 1,977	4				
4	1,935	132 ↗ 221						
2	1,892	13 $\bar{3}$						
1	1,865	042						
4	1,835	13 $\bar{3}$, 202, 22 $\bar{3}$						
1	1,805	11 $\bar{4}$, 22 $\bar{3}$						
5	1,778	004 → 004		1,785	3 → 004		1,800	1
1	1,704	22 $\bar{2}$						
2	1,682	15 $\bar{0}$, 24 $\bar{1}$, 31 $\bar{1}$ ----- 31 $\bar{1}$, 222						
8	1,659	24 $\bar{0}$, 15 $\bar{1}$ 20 $\bar{4}$ → 20 $\bar{4}$		1,657	2	↘ 31, 15, 24 ↗	1,678	5
6	1,616	13 $\bar{3}$ ----- 133 ----- 24 $\bar{2}$, 310						
4	1,581	15 $\bar{1}$, 24 $\bar{2}$ 15 $\bar{2}$, 24 $\bar{1}$ 13 $\bar{4}$						
5	1,539	13 $\bar{4}$ ----- 203 203 241, 22 $\bar{4}$ 11 $\bar{4}$, 31 $\bar{3}$		1,541	1			

Продолжение табл. 4

Хорошо окристаллизованный каолинит			Плохо окристаллизованный каолинит			Галлуазит, слабо гидратированный		
<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	(00 <i>l</i>) или <i>hk</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
9	1,486	$\left. \begin{array}{l} 060 \rightarrow \\ 3\bar{3}\bar{1} \rightarrow \\ \bar{3}31 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 060 \\ 33\bar{1} \end{array} \right\}$	1,486	8	06,33	1,481	8
2	1,464	$\left. \begin{array}{l} 2\bar{2}3, 11\bar{5} \\ 06\bar{1} \end{array} \right\}$						
4	1,449	$\left. \begin{array}{l} 33\bar{2} \rightarrow \\ 3\bar{3}\bar{2} \rightarrow \\ 06\bar{1} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 33\bar{2} \\ 06\bar{1} \end{array} \right\}$	1,457	2			
4	1,426	$\left. \begin{array}{l} 15\bar{3}, 152, 3\bar{3}0 \\ 1\bar{1}\bar{5}, 223, 330 \\ 005 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 3\bar{3}0 \\ 005 \end{array} \right\}$	1,428	2			

Данные получены на отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении; радиус камеры 100 мм.
Объяснение обозначений см. на стр. 113.

Таблица 5

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов порошковых рентгенограмм накрита и диккита, по Грюнеру [20, 21], Бриндли и Робинсону [16]; заимствовано у Бриндли [19]

Накрит ¹		Диккит					
Грюнер [21]		Грюнер [20] ²		Бриндли и Робинсон [16] ³		Бриндли и Робинсон [16] ³	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
7,08	10	7,12	10	7,15	10	7,16	10
4,40	8	4,43	4	4,432	6	4,443	7
4,13	3			4,361	6	4,366	7
3,93	2ш			4,255	4	4,265	5
3,58	9	4,15	3	4,126	6	4,121	7
3,44	1ш	3,95	5	3,962	2	3,954	3
3,04	1ш	3,79	1—2	3,783	5	3,790	8
2,537	1ш	3,578	10	3,576	10+	3,575	10—
2,418	10	3,439	1,2—1	3,430	4	3,425	5
2,393	1—2			3,257	1	3,247	2

Продолжение табл. 5

Накрит ¹		Диккит					
Грюнер [21]		Грюнер [20] ²		Бриндли и Робинсон [16] ³		Бриндли и Робинсон [16] ³	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
2,319	1?			3,096	2	3,097	2
2,263	1/2—1ш			2,933	3	2,931	2
2,069	1ош			2,786	2	2,790	2
1,902	2—3ош	2,634	1—2	2,647	1—2	2,651	1/2
1,795	1	2,566	3—4			2,560	4
1,744	1/2—1ш	2,514	4			2,518	1
1,675	2?			2,498	6	2,501	6
1,616	2ш	2,384	5	2,381	3	2,383	3
1,583	1	2,328	5	2,315	7	2,318	8
1,486	8	2,180	1/2д	2,206	2	2,207	2
1,455	4ш	2,099	1/2	2,081	1	2,099	1/2
1,434	1/2—1	1,976	4				
1,358	1—2ош	1,895	1/2				
1,314	1/2	1,859	1				
1,284	1	1,792	3				
1,263	3	1,718	1/2				
1,230	2ош	1,649	4				
1,208	1/2—1	1,555	3				
1,195	1	1,490	5				
		1,455	2				
		1,431	2				
		1,391	1				
		1,374	1				
		1,317	4				

¹ Накрит; неотфильтрованное CuK -излучение, камера радиусом 57,3 м.м.

² Диккит; неотфильтрованное FeK -излучение, камера радиусом 57,3 м.м.

³ Диккит; отфильтрованное CuKa -излучение, камера радиусом 100 м.м.

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

Каолинитовые минералы могут быть приняты за минералы хлоритовых глин, особенно если применяемая экспериментальная техника недостаточна для выявления хлоритового рефлекса при 14 kX . Обычно на присутствие хлорита указывает третий порядок базального отражения при 4,7 kX . Богатые железом хлориты имеют слабые рефлексы первого и третьего порядков отражения, и отличить их от каолинита особенно трудно. В этих случаях по данным диффракции можно сделать вывод лишь о незначительном содержании в глине хлорита, а для уточнения степени содержания необходима дополнительная проверка. Такая про-

верка осуществляется путем обработки образцов теплым раствором HCl ; при этом основываются на повышенной растворимости хлорита в соляной кислоте. Можно использовать то обстоятельство, что каолинит при нагревании до 600° перестает быть кристаллическим, тогда как хлорит при этой температуре лишь частично дегидратируется, что выражается в повышенной интенсивности отражения при 14 kX . Для выявления хлорита, кроме рентгеновского метода, часто приходится прибегать к другим аналитическим методам, например дифференциальному термическому анализу.

Накрит, диксит и каолинит могут различаться по рентгеновским данным в том случае, если применяемая техника обеспечивает правильное решение (табл. 5).

На фиг. 7 сопоставлены данные диффракционного анализа хорошо окристаллизованного и плохо окристаллизованного каолинитов. Переход от хорошо окристаллизованного к плохо окристаллизованному каолиниту выражается в расширении и ослаблении рефлексов и в полном исчезновении наиболее слабых из них. При этом близкие смежные рефлексы стремятся слиться в один рефлекс. Межплоскостные расстояния, соответствующие базальным рефлексам, увеличиваются от $7,14 \text{ kX}$ вплоть до $7,20 \text{ kX}$. Группа линий от (020) ($d = 4,46$) до (002) ($d = 3,57$) особенно наглядно отражает переход к более низкой степени окристаллизованности. В этой области хорошо разрешаемый дублет $(11\bar{1})$ и $(1\bar{1}\bar{1})$, наблюдаемый у хорошо окристаллизованного материала, приводит к сплошной полосе, которая указывает на более низкую степень окристаллизованности. Часто весьма затруднительно определить степень окристаллизованности очень тонкодисперсного каолинита, поскольку малые размеры частиц также являются причиной расширения и ослабления рефлексов.

В случае галлуазита ($2\text{H}_2\text{O}$) расширение рефлексов, образование полос на месте близких смежных рефлексов и исчезновение слабых рефлексов выражены настолько отчетливо (см. фиг. 7), что определение обычно не представляет никакой трудности.

Галлуазит ($4\text{H}_2\text{O}$) характеризуется базальным рефлексом примерно при $10,1 \text{ kX}$, вторым порядком этого рефлекса примерно при 5 kX (обычно не наблюдается) и третьим порядком этого рефлекса, который почти совпадает со вторым порядком для галлуазита ($2\text{H}_2\text{O}$). Если не считать этих немногих базальных рефлексов, то диффракционные картины обеих форм галлуазита содержат одинаковые полосы. Бриндли [19], Браун и Мак-Эван [22] подробно описали диффракционные эффекты, связанные со смешанным переслаиванием разновидностей галлуазита с $4\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{O}$, которое возникает при постепенном удалении межслоевой воды. Рефлекс с межплоскостным расстоянием

10,1 kX в рентгенограммах галлуазита ($4H_2O$) находится примерно на том же месте, что и базальный рефлекс (001) в рентгенограммах иллитов; для распознавания этих минералов могут быть использованы другие рефлексы. Высушивание галлуазита при низкой температуре сопровождается смещением рефлексов его рентгенограммы; кроме того, галлуазит адсорбирует некоторые органические молекулы (см. гл. 10), что также может быть использовано для определения этого минерала.

МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

В диффракционной картине, представленной порошковыми рентгенограммами монтмориллонита, могут быть выделены две части. Одна из них состоит из базальных рефлексов, которые меняются в зависимости от состояния гидратации минерала, т. е. от толщины и упорядоченности водных слоев, расположенных между силикатными слоями. Длина периода вдоль оси c , диффузность рефлексов и число проявляемых порядков отражения изменяются от образца к образцу в зависимости от толщины водных слоев и их упорядоченности — факторов, которые, в свою очередь, зависят от присутствующих обменных катионов и окружающих условий, например давления паров воды при изготовлении образца. Вследствие изменчивости базальных межплоскостных расстояний для них нельзя привести каких-либо данных.

Вторая часть диффракционной картины состоит из общих отражений, которые характерны для самой структуры монтмориллонитовых слоев и не зависят от межслоевой гидратации. Это полосы hk , которые в общем одинаковы для всех монтмориллонитов. Различия, проявляемые разными монтмориллонитами, касаются деталей распределения значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей. Табл. 6, согласно Мак-Эвану [23], содержит данные об общих отражениях некоторых монтмориллонитовых минералов.

Как указывает Мак-Эван [23], используя съемку ориентированных агрегатов при соответствующем расположении образца по отношению к первичному рентгеновскому лучу, можно получить картины, содержащие либо линии (00 l), либо линии (hk).

Монтмориллонит обладает способностью поглощать некоторые органические молекулы (см. гл. 10), которые проникают между силикатными слоями и раздвигают их. Увеличение периода c зависит при этом от размеров и конфигурации органической молекулы. Образующиеся таким образом монтмориллонит-органические комплексы, как показал Брэдли [15], обладают высокой степенью упорядоченности, выражающейся в большом количестве порядков резких линий (00 l) на рентгенограмме.

Таблица 6

**Данные об общих отражениях монтмориллонитовых минералов,
по Мак-Эвану [23]**

Индексы	d (вычисл.)	Монтмориллонит (Вайомингский бентонит)			Гекторит			Триоктаэдрический почвенный монтмориллонит	
		d	l	Φ	d	l	Φ	d	l
11, 02	4,49	4,60	ос	ош	4,44	срс	ош	4,49 4,42 3,03	срс срсл в
13, 20	2,59	2,55	с	ош	2,60 2,50	с	ш	2,64	срслш
22, 04	2,25	2,217	осл	ш					
31, 15, 24	1,703	1,689	ср	ш	1,714	осл	ш	1,736 1,679	в
33, 06	1,500	1,489	ос	ор	1,511	с	ор		
26, 40	1,298	1,286	ср	ш	1,302	срс	р	1,323	в
35, 17, 42	1,249	1,241	ср	р	1,257	осл	р		
08, 44	1,125	1,118	осл	р					
37, 28, 51	1,034	1,027	осл	ш	1,040	осл	р		
19, 53, 46	0,982	0,9745	сл	ш	0,986	срсл	ш		
55	0,900								
39, 60	0,8665	0,8625	сл	р	0,873	срсл	р		
a_0	5,20	5,16			5,23			5,31	
b_0	9,00	8,93			9,07			9,20	

Параметры a_0 , b_0 получены в результате измерений и подогнаны так, чтобы $b_0 = a_0 \sqrt{3}$.

Вторая колонка содержит вычисленные согласно указанным внизу величинам a_0 , b_0 значения d , которые должны были бы соответствовать краям дифракционных полос.

В тех случаях, когда для какого-либо индекса или группы индексов указаны два или более межплоскостных расстояний, они представляют дополнительные максимумы или кажущиеся края полос (обычно недостоверные, за исключением самого внутреннего края). Межплоскостные расстояния, указанные в скобках, недостоверны и в некоторых случаях могут относиться к примесям.

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

Например, обработка образца монтмориллонита этиленгликолем вызывает на рентгенограмме резкий рефлекс (001) при 17 kX . Обработка органическими веществами позволяет фиксировать незначительные количества этого минерала в глине.

ИЛЛИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

В табл. 7, взятой у Грима, Брэдли и Брауна [28], содержатся диффракционные данные для мусковита и биотита [24] и трех образцов иллита [25—27]. Иллитовые минералы обычно могут быть определены при их рентгеновском исследовании по межплоскостным расстояниям ($00l$), для которых первый порядок имеет значение 10 kX . Некоторые трудности в определении гидрослюд могут возникнуть благодаря тому, что монтмориллонит с максимально сближенными слоями имеет аналогичное базальное межплоскостное расстояние. Однако оно несколько меньше, чем у гидрослюд. Это обстоятельство, а также другие особенности диффракционной картины монтмориллонита вполне достаточны для его определения.

Отличить различные полиморфные разновидности слюд по рентгеновским данным не всегда легко. Грим, Брэдли и Браун [28] показали, что обычно можно использовать рефлексы в области от $4,4 \text{ kX}$ до $2,6 \text{ kX}$, чтобы различать слюды с элементарной ячейкой, распространяющейся на один, два или три слоя (см. табл. 8). В этой области, кроме одного сильного базального рефлекса при $3,33 \text{ kX}$, содержатся лишь рефлексы ($02l$) и ($11l$).

Грим, Брэдли и Браун [28], Уолкер [27] и Мак-Эван [29] отмечают, что положение рефлекса (060) и интенсивность базального рефлекса второго порядка могут быть использованы для различия диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд. Диоктаэдрические разновидности слюд характеризуются межплоскостным расстоянием (060) вблизи $1,50 \text{ kX}$ и сильным рефлексом (002). Для триоктаэдрических слюд межплоскостное расстояние (060) находится в пределах от $1,525$ до $1,535 \text{ kX}$, а рефлекс (002) слаб или отсутствует совсем. Имеются некоторые исключения, как, например, в случае глауконита, вследствие чего необходима известная осторожность. Линия (060) важна для определения и других глинистых минералов; для каолинита она характеризуется межплоскостным расстоянием при $1,485 \text{ kX}$ и для хлоритов — в интервале от $1,53$ до $1,56 \text{ kX}$. По этой линии нельзя отличать иллиты от монтмориллонитов; кроме того, может возникнуть путаница в связи с тем, что кварц, присутствующий в количестве более 10% , также дает рефлекс при $1,53 \text{ kX}$.

Грим, Брэдли и Браун [28] попытались вывести соотношение между основными замещениями в решетке слюды и интенсивностями рефлексов ($00l$). Замещений ионами Li^+ и Ti^{4+} они не учитывали. Замещения Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрической сетке изменяют незначительно или совершенно не изменяют интенсивности базальных рефлексов, тогда как замещения в октаэдриче-

Таблица 7

Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов порошковых рентгенограмм мусковита, биотита и различных иллитов, по Нагельшмиду [24], Гриму и др. [25], Маккензи и др. [26] и Уолкеру [27]; заимствовано у Грима и др. [28]

Мусковит ¹		Биотит ¹		Иллит ²		Иллит ³		Иллит ⁴	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
9,98	с	10,1	ос	9,98	с	9,9	с	10,0	10
5,0	с			4,97	сл	4,9	ср	4,94	2
4,49	с	4,58	сл	4,47	с	4,45	ос	4,47	9
						4,28	сл		
				4,11	осл	4,10	сл		
3,91	сл					3,87	ср		
3,73	сл			3,7	осл	3,64	срсл	3,68	2ш
3,5	ср			3,4	осл				
3,33	ос	3,36	ос	3,31	ср	3,35	ос	3,32	9
3,2	ср	3,15	осл	3,2	осл			3,16	0,5
3,00	ср			2,98	сл	3,09	срслд		
2,88	ср	2,91	осл	2,84	осл	2,85	срд	2,86	1
2,80	ср								
2,57	ос	2,65	с	2,56	с	2,56	ос	2,60	6
		2,51	сл					2,50	1
2,475	слш	2,45	с	2,44	сл	2,45	срсл	2,41	4
2,385	ср			2,38	ср	2,39	ср		
2,28	сл	2,280	осл	2,24	ср	2,235	срсл		
2,19		2,183	с	2,18	сл			2,158	2
2,134	с			2,11	сл	2,14	ср		
1,995	ос	2,002	с	1,98	ср	1,988	ср	1,982	1
		1,911	осл			1,94	сл		
1,73	осл	1,752	осл					1,689	3
1,651	сш	1,672	с	1,65	сл	1,647	срд	1,639	
1,546	осл	1,551	с	1,64	ср				
1,523	осл	1,527							1,53
1,50	с			1,50	с	1,497			
1,45	осл	1,474	осл					1,446	0,5
1,421	осл	1,428	осл						
1,377	ср	1,361	ср						
1,356		1,334	сл	1,34	осл	1,342	срслд		
		1,31	сл					1,320	0,5
1,296	ср			1,29	ср	1,294	ср		
						1,266	сл		
1,247	ср			1,24	сл	1,243	срсл		

¹ Мусковит и биотит; Нагельшмидт [24].

² Иллит, Гилеад, Иллинойс; Грим, Брэй и Брэдли [25].

³ Иллит, Баллатер, Шотландия; Маккензи, Уолкер и Харт [26].

⁴ Иллит (триоктаэдрический), Карден-Вуд, Шотландия; Уолкер [27].

Значения для биотита и иллита получены при $ReK\alpha$ -излучении; другие образцы исследованы с $CuK\alpha$ -излучением.

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

Таблица 8

Рентгеновские данные для идентификации полиморфных разновидностей слюда, по Гриму, Брэдли и Брауну [28]

Мусковит			Двуслойный флогопит		Однослойный лепидолит			Трехслойный гексагональный цинивальдит		
индексы	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	индексы	<i>d</i>	<i>l</i>	индексы	<i>d</i>	<i>l</i>
111	4,29	сл								
022	4,11	сл	4,17		021	4,14		013		
112	3,95	осл								
11 $\bar{3}$	3,87	сп	3,95		111			014	3,91	сл
023	3,72	сп	3,79	сл						
113	3,55	осл	3,63	осл	11 $\bar{2}$	3,60	с	015	3,65	сп
11 $\bar{4}$	3,475	сп	3,53	сл						
024	3,32	*	3,39	*	022	3,34	**	016	3,39	сп
114	3,20	спс	3,27	сл						
11 $\bar{5}$	3,10	осл	3,15		112	3,10	с	017	3,15	с
025	2,98	с	3,03	слсп						
115	2,86	сп	2,91	осл	11 $\bar{3}$	2,93	сп	018	2,90	с
11 $\bar{6}$	2,78	сп	2,83	сл						
026	2,68		2,73	осл	023	2,71	осл	019	2,70	сп

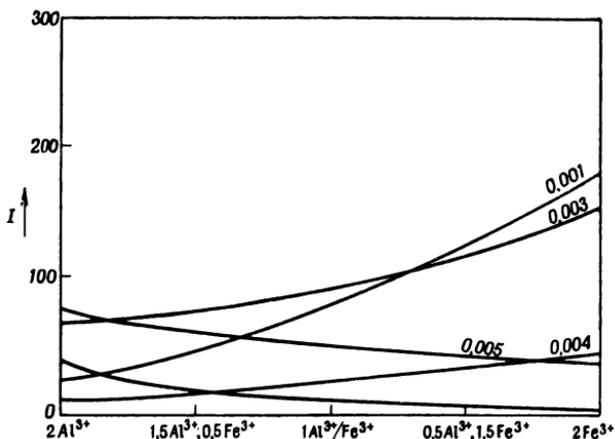
* Совпадает с (006).

** Совпадает с (003).

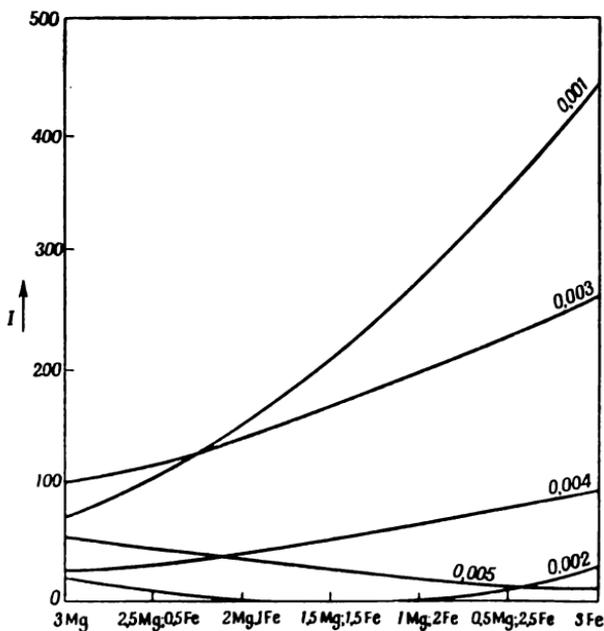
Объяснение обозначений см. на стр. 113.

ской сетке вызывают сильные изменения интенсивностей. Соответствующие выводы, полученные Гримом, Брэдли и Брауном, приведены на фиг. 20 и 21. Браун отмечает, что сопоставление наблюдаемых и расчетных интенсивностей позволит судить о составе октаэдрической сетки и, следовательно, о том, является ли слюда диоктаэдрической или триоктаэдрической (при условии, что Li^+ и Ti^{4+} отсутствуют или их содержание весьма ограничено).

Предположим, что слюда диоктаэдрическая. Если базальный рефлекс второго порядка имеет примерно такую же интенсивность, что и рефлексы первого и третьего порядка, то слюда относится к члену с высоким содержанием алюминия. Если рефлекс второго порядка слаб или отсутствует, то слюда по характеру заселения своих октаэдрических положений является преимущественно железистой. Если известно, что минерал представляет собой триоктаэдрическую разновидность слюды, необходимо



Ф и г. 20. Зависимость интенсивностей рефлексов (00 l) от состава октаэдрической сетки для диоктаэдрической слюды (по Гриму, Брэдли и Брауну [28]).



Ф и г. 21. Зависимость интенсивностей рефлексов (00 l) от состава октаэдрической сетки для триоктаэдрической слюды (по Гриму, Брэдли и Брауну [28]).

сопоставить третий и пятый порядки базального отражения. При сходной интенсивности третьего и пятого порядков базальных отражений слюда относится к магнезиальному концу ряда. Однако, если третий порядок характеризуется большей интенсивностью, чем пятый порядок, слюда главным образом железистая.

Интенсивности, приведенные на фиг. 20 и 21, вычислены по следующей формуле для монокристалла:

$$I_{00l} = F_{00l}^2 \Xi,$$

где F_{00l} — структурный фактор для данной плоскости 00 l , Ξ — фактор Лоренца и поляризационный фактор, который для монокристалла определяется по следующей формуле:

$$\Xi = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta},$$

где θ — брегговский угол отражения.

Предполагается, что излучение CuK_α с $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Интенсивность линий для соответствующей порошковой рентгенограммы может быть вычислена умножением каждого значения интенсивности на множитель

$$\frac{\theta_{\text{порошка}}}{\theta_{\text{монокристалла}}} = \frac{1}{\sin \theta}$$

для каждой отражающей плоскости.

ХЛОРИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Рентгеновские данные для некоторых хлоритов приведены в табл. 9 по Мак-Мерчи [30], Бриндли и Робинсону [31].

Отличия одного хлорита от другого выражаются в небольших изменениях интенсивностей или значений межплоскостных расстояний в решетке, что связано с незначительными колебаниями размеров элементарной ячейки в связи с заселением в ней различных положений катионами. Определение разновидностей хлорита весьма затруднительно и может оказаться невозможным, если дополнительно к рентгеновскому исследованию не привлечь химические и оптические методы. Малые размеры частиц хлоритов в глинах и их менее совершенная окристаллизованность обуславливают диффузность рефлексов и отсутствие слабых рефлексов, выявляемых на рентгенограммах обычных хлоритов. Поэтому возможно определить лишь принадлежность исследуемого глинистого минерала к хлоритовой группе глинистых минералов

Таблица 9

Данные диффракции некоторых хлоритовых минералов согласно их порошковым рентгенограммам, по Мак-Мерчи [30], Бриндли и др.; заимствовано у Бриндли и Робинсона [31]

<i>hkl</i>	Шериданит ¹		Шериданит ²		Пеннин ²		Пеннин ² (после 600°)	
	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
001	13,7	7	13,6	6	14,3	6	14,2	10
002	7,04	8	7,01	7	7,17	10	7,07	4
003	4,68	9	4,69	9	4,78	10	4,70	6
020					4,60	2		
004	3,509	10	3,518	10	3,585	10	3,527	6
005	2,828	7	2,816	6	2,867	6	2,823	9
131, 20 $\bar{2}$	2,578	7	2,565	1	2,585	3	2,599	2
13 $\bar{2}$, 201	2,542	5	2,521	2	2,543	4	2,562	2
132, 20 $\bar{3}$	2,430	6	2,421	2	2,444	4	2,453	3
13 $\bar{3}$, 202					2,387	3		
006	2,370	3	2,348	2				
133, 204	2,247	4	2,240	2	2,264	2	2,269	3
007	2,021	7	2,012	4	2,049	2		
13 $\bar{5}$, 204	1,998	6	1,989	4	2,014	4	2,009	2
135, 20 $\bar{6}$	1,881	4	1,868	3	1,892	1	1,882	2
13 $\bar{6}$, 205	1,825	4	1,811	3	1,834	3		
136, 20 $\bar{7}$	1,706	3	1,705	1/2	1,726	1/2	1,714	3
13 $\bar{7}$, 206	1,659	2	1,650	1/2	1,672	1/2		
137, 20 $\bar{8}$	1,562	10	1,556	4	1,579	4	1,564	3
060, 33 $\bar{1}$, 331	1,534	10	1,527	3	1,536	2	1,546	3
062, 331	1,502	2			1,502	1		
0010	1,417	3	1,409	3	1,434	1		
139, 208	1,390	10	1,386	5	1,406	3	1,389	2
400	1,319	4	1,312	1	1,320	1/2		

¹ Шериданит; Мак-Мерчи [30]; неотфильтрованное CuK-излучение; камера радиусом 57,3 м.м.

² Шериданит, пеннин; Бриндли и др.; камера радиусом 100 м.м.

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

Определение хлоритовых минералов должно осуществляться с осторожностью, в частности для того, чтобы не спутать их с монтмориллонитом, вермикулитом и каолинитом. Большинство хлоритов характеризуется четкой последовательностью из 4 или 5 порядков базальных рефлексов, определяемых межплоскостным расстоянием в 14 kX . Однако у богатых железом хлоритов первый и третий порядки имеют слабую, а второй и четвертый — сильную интенсивности. Такие хлориты можно спутать с каолинитом, если не выполнить дополнительных исследований (см. стр. 117).

Характерное для хлоритов межплоскостное расстояние в 14 kX может быть спутано с аналогичным расстоянием монтмориллонита и вермикулита, хотя у хлоритов соответствующий рефлекс отличается большей резкостью. У хлоритов межплоскостное расстояние в 14 kX не изменяется при нагревании примерно до 200°C в противоположность вермикулиту, а также при воздействии полярных органических молекул (подобных молекулам этиленгликоля) в противоположность монтмориллонитам.

ВЕРМИКУЛИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Диффракционные данные, по Грюнеру [32], для двух вермикулитов приведены в табл. 10. Диффракционные данные, по Уолкеру [33], для другого образца, ненагретого и нагретого до температур 200 , 500 и 700° , приведены в табл. 11. Для вермикулита характерным является рефлекс при межплоскостном расстоянии в 14 kX ; в связи с этим необходимо особое внимание, чтобы отличить вермикулит от хлорита, который также характеризуется рефлексом при 14 kX , и от монтмориллонита, рентгенограммы которого также могут иметь рефлекс в аналогичном положении.

Обычно вермикулит от хлорита можно отличить по интенсивности рефлексов ($00l$). У вермикулита линия при 14 kX является наиболее сильной, линия при 7 kX и последующие порядки базального отражения сравнительно слабы; в то же время у хлорита некоторые порядки базального отражения могут характеризоваться примерно такой же интенсивностью, что и первый порядок. Другое отличие вермикулита от хлорита заключается в том, что его базальные межплоскостные расстояния в большей степени подвержены изменению в зависимости от характера нагревания. Кроме того, воздействие органических молекул смещает межплоскостные расстояния вермикулита, но не изменяет их в случае хлорита.

Выше уже было отмечено, что каолинит можно спутать с минералами, дающими рефлекс при 14 kX (см. стр. 117). Необхо-

Таблица 10

Данные диффракции вермикулита, по порошковым рентгенограммам, по Грюнеру [32]

Индексы	Балтимор, Мэриленд		Уэбстер, Северная Каролина	
	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
002	13,4	8	13,6	10
004	7,03	1	7,12	5
006	4,75	1		
	4,45	1н	4,45	2ш
008 β	3,91	1	3,94	1ш
008	3,537	4	3,562	5
0010 β	3,126	1	3,162	0,5н
0010	2,838	3	2,847	1н
130, 20 $\bar{2}$, 13 $\bar{2}$, 200,	2,6	1н	2,6	1
136 β , 204 β	2,521	2ш	2,48	3
132, 20 $\bar{4}$, 13 $\bar{4}$, 20 $\bar{2}$				
13 $\bar{6}$, 204	2,366	4	2,386	1ш
	2,192	1		
206, 13 $\bar{8}$	2,129	0,5	2,133	0,5н
20 $\bar{1}0$, 138	2,009	0,5		
0014	2,035	1		
13 $\bar{1}0$, 208	2,002	0,5		
13 $\bar{1}2$, 2010	1,833	1		
0016	1,774	1		
	1,732	0,5	1,739	0,5н
13 $\bar{1}4$, 2012	1,664	2	1,676	2н
1316 β , 2018 β	1,589	0,5		
0018, 1314, 2016	1,570	0,5		
060, 33 $\bar{2}$, 330 33 $\bar{4}$,	1,526	4	1,526	6ш
13 $\bar{1}6$, 2014				
332, 33 $\bar{6}$	1,496	1	1,494	2ш
	1,462	0,5		
1316, 201 $\bar{8}$	1,441	2	1,441	0,5н
0020	1,429	1		
338, 33 $\bar{1}2$	1,352	1		
1318, 20 $\bar{2}0$	1,321	3		1
	1,312	1	1,300	}
0022	1,289	1		
	1,270	1		нош

Рентгенограммы получены с неотфильтрованным FeK-излучением. Примененный метод приготовления препаратов обуславливает некоторое относительное повышение интенсивности базальных рефлексов.

β — линия, вызванная K β -излучением железа.

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

Таблица 11

Данные диффракции для нагретого и ненагретого образца вермикулита из Западного Честера, Пенсильвания, по Уолкеру [33]

Ненагретый		Нагретый до 200° в течение 2 час.		Нагретый до 500° в течение 24 час.		Нагретый до 700° в течение 24 час.	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
14,2	10	14,0	10	14,1	4д		
				9,2	6д	9,23	8
7,1	2д						
4,75	0,5						
4,58	5	4,56	4	4,56	6	4,50	2
4,38	3						
3,75							
3,51	6	3,50	4				
3,42	5	3,44	6				
				3,00	10	3,02	10
2,81	4	2,86	2			2,86	4
2,74	1	2,75	2				
2,63	5	2,61	4	2,63	8	2,61	8
2,53	3			2,59	2		
2,49	0,5	2,47	2	2,46	10	2,46	10
2,373	4ш	2,38	2				
2,291	0,5	2,29	2				
2,187	0,5			2,18	2	2,18	4
2,084	0,5	2,090	2	2,08	2	2,08	4
2,006	1						
1,963	0,5	1,96	0,5				
				1,895	1	1,89	2
1,736	1	1,73	1	1,73	1	1,74	1
			1,67	0,5			
1,649	0,5			1,65	1	1,64	1д
1,530	6	1,528	6	1,528	8	1,523	6
1,501	0,5						
1,438	0,5	1,439	2				
1,406	0,5						
				1,360	2д	1,366	2
1,325	2	1,321	4	1,319	1		
1,311	2						
				1,285	1		
1,270	0,5	1,269	0,5	1,273	0,5		

Рентгенограммы получены с FeK α -излучением.

После нагревания образцы охлаждались без изолирования, которое могло бы препятствовать регидратации.

Относительные интенсивности оценены визуально.

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

димо отличать смеси каолинита и вермикулита от хлорита, для чего требуется сопоставить диффракционные данные для нагретых и находящихся в естественном состоянии образцов.

Как вермикулит, так и монтмориллонит могут дать рефлекс при 14 *kX*. Для монтмориллонита этот рефлекс уже при незначительных изменениях относительной влажности образцов меняет свое положение, в то время как вермикулиты в этом отношении более устойчивы. Далее, можно полагать, что в вермикулите между его слюдяными слоями могут образовываться только единичные молекулярные слои из органических молекул, в то время как в монтмориллонитах некоторые органические молекулы могут образовывать мультимолекулярные слои.

СЕПИОЛИТ-АТТАПУЛЬГИТ-ПАЛЫГОРСКИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Диффракционные данные для сепиолита, по Лоншамбону [34], и аттапульгита, по Брэдли [35], приведены соответственно в

Т а б л и ц а 12

Межплоскостные расстояния и интенсивности
сепиолита, по Лоншамбону [34]

<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
12,15 ± 0,15	10	2,09	5
7,6 ± 0,10	3	1,97	1
5,05 ± 0,105	2	1,88	2
4,60 ± 0,10	10	1,71	2
3,82 ± 0,02	5	1,60	4
3,60 ± 0,02	1	1,56	4
3,40 ± 0,02	2	1,52	2
3,22 ± 0,02	5	1,38	2
2,61 ± 0,02	8	1,36	2
2,45 ± 0,02	7	1,31	3
2,28	6		

Объяснение обозначений см. на стр. 113.

табл. 12 и 13. Диффракционные картины этих минералов отличаются от диффракционных картин других глинистых минералов, что обуславливает легкость их определения рентгенометрическим методом.

Рентгенограммы сепиолита содержат характерный рефлекс при 12,15 kX , а аттапульгита — при 10,48 kX . Межплоскостные расстояния не изменяются ни в зависимости от относительной влажности образцов, ни при нагревании их до умеренных температур порядка 300°. Они не изменяются также при обработке образцов органическими веществами с полярными молекулами, и поэтому такие минералы нельзя спутать с разбухающими слоистыми глинистыми минералами или с галлуазитом. Они не обнаруживают изменения дифракционной картины при нагревании образцов свыше 300° (см. гл. 9), что может быть использовано для их определения.

СМЕШАННО-СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

В случае смесей дискретных частиц глинистых минералов дифракционная картина будет содержать рефлексы, характерные для каждого компонента в отдельности. Своими дифракционными особенностями такие смеси ничем не отличаются от смесей глинистых и неглинистых минералов, например от глин, содержащих кварц.

Если смесь представляет собой упорядоченное переслаивание слоистых глинистых минералов, дифракционные свойства определяются элементарной ячейкой большего размера, составленной из элементарных ячеек, охватывающих отдельные слои. Упорядоченность структур сохраняется, но характеризуется значительным периодом повторяемости, и на рентгенограммах получается целочисленная серия

Таблица 13

Данные рентгеновской дифракции для аттапульгита, по Брэдли [35]

Данные, вычисленные согласно предполагаемой структуре			Экспериментальные данные	
$hk'l$	d	l	d	
110	10,48	330	10,50	10
200	6,45	17	6,44	6
130	5,44	12	5,42	5
220	5,24	1		
040	4,50	66	4,49	8
310	4,18	13	4,18	3
240	3,69	18	3,69	5
330	3,49	12	3,50	3
150	3,47	2		
400	3,23	120	3,23	10
420	3,04	3	3,03	1
350	2,76	2		
440	2,62	43	2,61	8
510	2,56	8	2,55	3
530	2,38	5	2,38	3
080	2,25	1		
600	2,15	15	2,15	5
550	2,10	1		
480	1,845	1		
390	1,815	3	1,82	1
660	1,75			
800	1,615	3	1,62	1
680	1,555	17	1,56	3
0120	1,50	40	1,50	5

Данные получены с $CuK\alpha$ -излучением.
Объяснение обозначений см. на стр. 113.

рефлексов (001), определяемая большей элементарной ячейкой. Пример такой смешанной структуры представляют хлориты.

Если смесь характеризуется беспорядочным переслаиванием слоистых глинистых минералов, причем слои одного типа преобладают, а слои другого типа содержатся в подчиненном количестве, рентгенограмма смеси почти не отличается от рентгенограммы, характерной для преобладающих слоев. Однако при более высоком содержании слоев другого типа ($10\% \pm$) возникают новые дифракционные явления, в частности на рентгенограммах появляются нецелочисленные серии отражений от базальных плоскостей. Кроме того, различные типы слоев дают независимые дифракционные эффекты. В этом случае возможно еще наблюдать рефлексы от плоскостей призматической зоны и определенное распределение рассеяния для базальных плоскостей. Частные особенности отдельных рефлексов, например рефлексы (111) и (021) мусковита, зависящие от специфической взаимной ориентировки смежных слоев, невозможно выявить. Вследствие этого в смешанно-слоистых структурах пропадают различия дифракционных картин таких, например, минералов, как мусковит и биотит.

В случае смешанно-слоистых структур базальные рефлексы образуются из близких друг другу рефлексов одного и того же порядка отражения, соответствующих различным типам слоев, и занимают относительно них промежуточное положение. Они могут также образоваться за счет совпадающих по своему положению рефлексов, соответствующих разным слоям и имеющих разные порядки.

Положение и интенсивность таких сложных рефлексов меняются в зависимости от относительного содержания слоев различного типа. Например, для беспорядочной смешанно-слоистой структуры, в которой чередуются слои толщиной 10 и 15 kX , первый из наблюдаемых рефлексов образуется из рефлексов (001), характерных для обоих слоев. Он будет находиться при межплоскостном расстоянии, промежуточном относительно значений 10 и 15 kX , причем его точное положение зависит от относительного содержания отдельных слоев. При 5 kX имеется сильный рефлекс, который образуется за счет рефлекса (002), соответствующего структуре с базальным межплоскостным расстоянием 10 kX , и рефлекса (003), соответствующего структуре с базальным межплоскостным расстоянием 15 kX . Слабый рефлекс при 7,5 kX наблюдается лишь в том случае, если относительное содержание 15 kX -слоев велико. В случае беспорядочной смеси 17,7 kX -слоев с 10 kX -слоями, в которой содержание обоих слоев значительно, первый рефлекс дифракционной картины образуется из рефлексов (001), соответствующих обоим слоям, а второй рефлекс образуется из рефлекса (001), соответствующего

щего 10 kX -слоям, и рефлекса (002), соответствующего 17,7 kX -слоям. Положение и относительная интенсивность образующихся пиков, или, вернее, полос, изменяется в зависимости от относительного количества обоих слоев. Следует отметить, что положение и интенсивность сложных пиков не изменяется с изменением относительного количества различных слоев в смеси согласно какой-либо определенной прямолинейной зависимости.

Приведенные выше примеры иллюстрируют, каким образом в случае беспорядочной смеси слоев возникают нецелочисленные серии рефлексов. Математическая теория рентгеновской дифракции от подобных статистических структур была рассмотрена Хендриксом и Теллером [36] и позже Мерингом [37]. Недавно Браун и Мак-Эван [38] вновь занялись этим вопросом. Они представили чрезвычайно ценные графики, изображающие базальные рефлексы, которые следует ожидать для смесей слоев разных типов, представленных в разных количественных соотношениях. Для более детального ознакомления с дифракционными свойствами смешанно-слоистых структур следует обратиться к этим работам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bearden J. A., Evaluation of N and e by X-rays, *J. Applied Phys.*, **12**, 395—403 (1941).
2. Siegbahn J., X-ray wavelengths, *Nature*, **151**, 502 (1943).
3. Bragg W. L., Conversion of kX to Å units, *J. Sci. Instruments*, **24**, 27 (1947).
4. Brindley G. W., Experimental methods, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. I, 1—31, *Min. Soc. of Great-Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Экспериментальные методы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глины», Издательство иностранной литературы, 13—43, 1955).
5. Bragg W. L., The crystalline state, G. Bell, London, 1933. Имеется русский перевод; Брэгг У. Л., Кристаллическое состояние, М.—Л., 1938.
6. Bragg W. L., Atomic structure of minerals, Oxford, New York, 1937.
7. Buerger M. L., X-ray crystallography, Wiley, New York, 1942. Имеется русский перевод: Бургер М. В., Рентгеновская кристаллография, М., 1948.
8. James R. W., Optical principles of the diffraction of X-rays, The crystalline state, **2**, G. Bell, London (1948). Имеется русский перевод: Джеймс Р. Д., Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, М., 1950.
9. Wilson A. J. C., X-ray optics, Methuen, London, 1949. Имеется русский перевод: Вильсон А., Оптика рентгеновых лучей, М., 1951.

10. Bragg W. H., Laue M., Hermann C., Eds., International tables for the determination of crystal structure, red. ed., I, Bell, London, 1944.
11. MacEwan D. M. C., The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **65**, 298—306 (1946).
12. MacEwan D. M. C., Some notes on the recording and interpretation of X-ray diagrams of soil clays, *J. Soil Sci.*, **1**, 90—103 (1949).
13. Bradley W. F., Grim R. E., Clark G. F., X-ray study of Montmorillonite, *Z. Krist.*, **97**, 216—222 (1937).
14. MacEwan D. M. C., Identification of montmorillonite, *Nature*, **154**, 577 (1944).
15. Bradley W. F., Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 975—981 (1945).
16. Brindley G. W., Robinson K., The structure of kaolinite, *Min. Mag.*, **27**, 242—253 (1946).
17. Brindley G. W., Robinson K., Randomness in the structure of the kaolinitic clay minerals, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 198—205 (1946).
18. Brindley G. W., Robinson K., X-ray studies of halloysite and metahalloysite, I, The structure of metahalloysite, *Min. Mag.*, **28**, 393—407 (1948).
19. Brindley G. W., The kaolin minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. II, 32—75, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Каолинитовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения глин», Издательство иностранной литературы, 44—92, 1955).
20. Gruner J. W., Crystal structure of dickite, *Z. Krist.*, **83**, 394—404 (1932).
21. Gruner J. W., The crystal structure of nacrite and a comparison of certain optical properties of the kaolin group with its structure, *Z. Krist.*, **85**, 345—354 (1933).
22. Brown G., MacEwan D. M. C., X-ray diffraction by structures with random interstratification, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. XI, 266—284, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Браун Г., Мак-Эван Д. М., Диффракция рентгеновских лучей от беспорядочно переслоенных структур (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 287—304, 1955).
23. MacEwan D. M. C., The montmorillonite minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. IV, 86—137, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Мак-Эван Д. М., Монтмориллонитовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 103—159, 1955).
24. Nagelschmidt G., X-ray identification of clays, III, *Z. Krist.*, **97**, 514—521 (1937).

25. Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F., The mica in argillaceous sediments, *Am. Min.*, 22, 813—829 (1937).
26. Mackenzie R. C., Walker G. F., Hart R., Illite in decomposed granite at Ballater, Aberdeenshire, *Min. Mag.*, 28, 704—714 (1949).
27. Walker G. F., Trioctahedral minerals in soil-clays of Northeast Scotland, *Min. Mag.*, 29, 72—84 (1950).
28. Grim R. E., Bradley W. G., Brown G., The mica clay minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. V, 138—172, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Грим Р. Е., Брэдли В. Ф., Браун Г., Слюдистые минералы глин (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 160—190, 1955).
29. MacEwan D. M. C., Le Minéraux argileux de quelques sols écossais, *Verre Silicates Ind.*, 12, 3—7 (1947).
30. McMurphy R. C., The structure of the chlorites, *Z. Krist.*, 88, 420—432 (1934).
31. Brindley G. W., Robinson K., The chlorite minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. VI, 173—198, *Min. Soc. of Great Britain* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Робинсон К., Хлоритовые минералы (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 191—216, 1955).
32. Gruner J. W., Vermiculite and hydrobiotite structures, *Am. Min.*, 19, 557—575 (1939).
33. Walker G. F., Vermiculites and some related mixed-layer minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. VII, 199—223, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Уокер Г. Ф., Вермикулит и некоторые родственные ему минералы со смешанными слоями (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 217—241, 1955).
34. Longchambon H., Sur certaines caractéristique de la sepiolite d'Ampeandrava et la formule des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 60, 232—276 (1937).
35. Bradley W. F., The structural scheme of attapulgite, *Am. Min.*, 25, 405—413 (1940).
36. Hendricks S. B., Teller E., X-ray interference in partially ordered layer lattices, *J. Chem. Phys.*, 10, 147—167 (1942).
37. Mering J., L'Interférence des rayons X dans les systemes a stratification disordonnée, *Acta Cryst.*, 2, 371—377 (1949).
38. Brown G., MacEwan D. M. C., X-ray diffraction by structures with random interstratifications, X-ray identification and structures of the clay minerals, Chap. XI, 266—284, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Браун Г., Мак-Эван Д. М., Диффракция рентгеновских лучей от беспорядочно переслоенных

структур (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 287—304, 1955).

Дополнительная литература

- Brindley G. W., X-ray diffraction by randomly displaced layer lattice minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. XII, 285—305, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Диффракция рентгеновских лучей от минералов, решетки которых состоят из беспорядочно смещенных слоев (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 305—324, 1955).
- Brindley G. W., MacEwan D. M. C., The interpretation of composite X-ray powder diagrams, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. XIV, 314—320, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Бриндли Г. В., Мак-Эван Д. М., Интерпретация сложных порошковых рентгенограмм (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 336—350, 1955).
- Brindley G. W., Mering J., Diffraction by random layers, *Nature*, 161, 774 (1948).
- Correns C. W., Mehmel M., Ueber den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit Halloysit und Montmorillonit, *Z. Krist.*, 94, 337—348 (1936).
- De Lapparent J., Formules structurales et classification des argiles, *Z. Krist.*, 98, 233—248 (1938).
- Favejee J. C. L., Zur Methodik der röntgenographischen Bodenforschung, *Z. Krist.*, 100, 425—436 (1939); 101, 259—270 (1939).
- Favejee J. C. L., Quantitative röntgenographische Bodenforschung, *Z. Krist.*, 101, 259—269 (1939).
- Favejee J. C. L., Quantitative X-ray analysis of some dutch soils, *Overdruk uit Mededul. Landbouwhoogeschool*, 43, 43—51 (1939).
- Guinier A. J., X-ray focusing cameras, *Ann. Phys.*, 12, 161—237 (1939).
- Guinier A. J., Imperfections of crystal lattices, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 57, 310—324 (1945).
- Hendricks S. B., Continuous scattering of X-rays from layer silicates, *Phys. Rev.*, 57, 448—454 (1940).
- Kerr P. F., Attapulgus clay, *Am. Min.*, 22, 534—550 (1937).
- Kerr P. F., Hamilton P. K., Pill R. J., X-ray diffraction measurements, Analytical data on reference clay minerals, 1—37, *Prelim. Rept. 7, Am. Petroleum Inst. Project 49*, Columbia Univ., New York (1950).
- MacEwan D. M. C., The identification and estimation of the montmorillonite group of minerals with special reference to soil clays, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 65, 298—304 (1946).

- MacEwan D. M. C., Amoros J. L., Roentgenographic investigation of clays, *Anales edafol. fisiol. vegetal.*, **9**, 363—379 (1950).
- Mehmel M., Datensammlung zur Mineralbestimmung mit Röntgenstrahlen, *Fortschr. Min. Krist. Petrog.*, **23**, 91—118 (1939).
- Nagelschmidt G., Identification of minerals in soil colloids, *J. Agr. Sci.*, **29**, 477—501 (1939).
- Nagelschmidt G., Aggregate technique, *J. Sci. Instruments*, **18**, 100—101 (1941).
- Nagelschmidt G., Mineralogy of soil colloids, *Imp. Bur. Soil Sci. Tech. Com.* **42**, Harpenden, England (1944).
- Nagelschmidt G., Hicks D., The mica of certain coal measure shales in South Wales, *Min. Mag.*, **26**, 297—303 (1943).
- Shearer J., An X-ray camera for clay studies, *J. Sci. Instruments*, **21**, 198—200 (1944).
- Van der Marel H. W., Identification of minerals in soil clays by X-ray diffraction, *Soil Sci.*, **70**, 109—136 (1950).
- Van Englehardt W., Ueber silikatische Tonminerale, *Fortschr. Min. Krist. Petrogr.*, **21**, 276—340 (1937).
- Winkler H., Zur Kristallstruktur von Montmorillonit, *Z. Krist.*, **107**, 291—303 (1943).
- Звягин Б. Б., Пинскер З. Г., Электронографическое исследование структуры монтмориллонита, *ДАН СССР*, **68**, 65—67 (1949).
- Жданов Г. С. *, Основы рентгеновского структурного анализа, Гостехиздат, 1940.
- Звягин Б. Б. *, О некоторых особенностях диффракционных картин слоистых силикатов, *ДАН СССР*, **97**, № 2 (1954).
- Иогансен И. В. *, Дебаеграммы глинистых минералов, *Кристаллография*, Углетехиздат (1952).
- Китайгородский А. И. *, Рентгеноструктурный анализ, Гостехтеориздат, 1950.
- Китайгородский А. И. *, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952.
- Михеев В. И. *, Рентгенографический определитель минералов, *Сборник применения рентг. лучей к исслед. материалов*, М. — Л., 1949.
- Михеев В. И. *, Определение минералов группы хлоритов рентгенометрическим методом, *Зап. Всеросс. Мин. О-ва*, ч. 82, вып. 3 (1953).
- Михеев В. И. *, Влияние изоморфного замещения в слюдах на характер дебаеграмм, *Мин. сб. Львов. геол. общ.*, № 8, 261—280 (1954).
- Lipson A., Cochran W. *, The determination of crystal structures, *The Crystalline State*, **3**, G. Bell, London (1953).

* Дополнение редактора.

ГЛАВА 6

ФОРМА И РАЗМЕРЫ ЧАСТИЦ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Применение электронного микроскопа позволило точно определить форму частиц различных глинистых минералов, составить представление о порядке размеров частиц компонентов глин и о той степени, до которой могут уменьшаться размеры глинистых частиц при механическом воздействии на них воды. В многочисленных работах уже опубликованы электронные микрофотографии глинистых минералов и описана методика электронной микроскопии в применении к исследованию глинистых минералов. Особенно следует упомянуть достижения в этой области Ардена [1], Эйтеля [2], Миддела [3], Гумберта [4], Шоу [5], Маршала [6], Александера [7], Мура [8], Бейтса [9], Керра [10] и их сотрудников¹. По поводу общих принципов экспериментальной методики следует обратиться к работам этих авторов, а также к книгам Зворыкина и др. [11] и Косслетта [12].

Некоторые из приведенных в этой главе электронных микрофотографий заимствованы (с разрешения автора) у Керра [10]. Другие были специально получены для данной книги проф. Т. А. Бейтсом из Пенсильванского государственного колледжа. Автор считает своим долгом выразить благодарность проф. Керру и Американскому нефтяному институту за разрешение воспроизвести их микрофотографии и проф. Бейтсу за то, что он предоставил и разрешил опубликовать полученные им результаты.

В электронной микроскопии формирование изображения связано с рассеянием электронов при прохождении электронного пучка через исследуемый образец. В ранних исследованиях частицы глинистых минералов непосредственно экспонировались электронному пучку без всякой предварительной обработки. В последних работах при приготовлении препаратов с успехом применялся метод оттенения, который часто необходим для установления толщины частиц, а также позволяет увеличить контраст изображения частиц по отношению к фону. При оттенении образцы помещаются в испаритель металла, в котором на образец под косым углом напыляются некоторые металлы, часто уран или бе-

¹ В СССР вопросы электронной микроскопии глин разрабатывались М. Ф. Викуловой (см. дополнительную литературу в конце главы). — *Прим. ред.*

риллий. Угол, под которым пары металла наносятся на препарат, зависит от толщины частиц образца. Для более тонких частиц берется угол порядка 10° , а для более толстых — до 30° . В электронном микроскопе получают непосредственное увеличение от 3000 до 15 000. Получаемое изображение может быть увеличено еще в 3—5 раз фотографическим путем.

В настоящей книге приведены как позитивные, так и негативные отпечатки. Позитивные отпечатки отбрасывают белые тени, негативные отпечатки — черные.

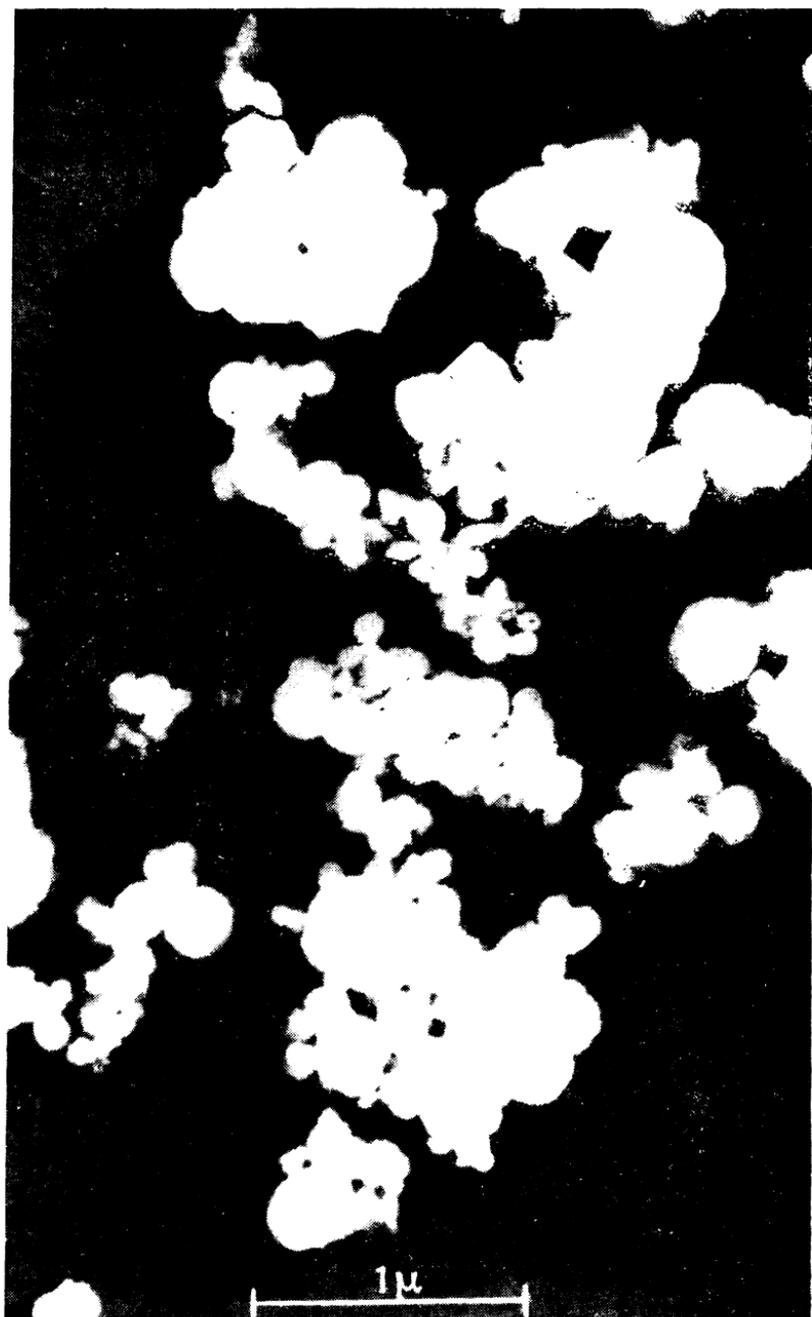
При электронно-микроскопическом исследовании образцы нагреваются вследствие поглощения электронов. Нагревание до низких температур (от 60 до 100°) вызывает в некоторых глинистых минералах, например галлуазите, вермикулите, монтмориллоните, реакции дегидратации, что следует учитывать при выяснении первоначального характера этих минералов.

Хаст [13] применил для исследования глин метод реплик. Согласно примененному им методу, со свежесколотой поверхности глины сдирается чешуйка реплики из пленки нитрата целлюлозы. Такая чешуйка получается при покрытии поверхности глины раствором нитрата целлюлозы в амилацетате после испарения ацетата. Чешуйка покрывается слоем напыляемого бериллия или алюминия толщиной от 25 до 50 \AA , после чего пленка нитрата целлюлозы удаляется растворением в амилацетате. Металлическая реплика устанавливается под электронный пучок. В результате применения этой методики к исследованию бентонитов Хаст [13] получил указания на винтообразный характер наложения в них монтмориллонитовых частиц. Необходима дальнейшая работа для оценки достоверности тех результатов, которые дает нам метод реплик.

ДАННЫЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ

Аллофан. Как и следовало ожидать, это аморфное вещество состоит из частиц, не имеющих определенной и правильной формы. На электронной микрофотографии образца аллофана из Индианы (фиг. 22) видны округлые комковатые частицы, которые, возможно, характерны для высушенного аморфного вещества. В округлых массах иногда встречаются отверстия, что может быть результатом сжатия вещества при высыхании. Образец из Вулвича, Англия (фиг. 23), характеризуется частицами, имеющими незначительно округленные очертания, но в общем неопределенную форму.

Каолинит. Электронная микрофотография хорошо окристаллизованного каолинита (фиг. 24) выявляет хорошо образованные шестиугольные чешуйки, часто с преобладающим удлинением



Ф и г. 22. Электронная микрофотография аллофана из округа Лоуренс, Индиана; взята у Керра.

(фиг. 26) в одном направлении. Удлинение должно быть параллельно либо (010), либо (110). У некоторых частиц края скошены, так что боковые грани не перпендикулярны плоскости чешуек. Иногда частицы кажутся сдвойникованными. В плохо окристаллизованных каолинитах частицы имеют менее четко выраженную форму шестиугольных чешуек. Грани чешуек кажутся выщербленными и неправильными, а их гексагональные очертания выражены лишь схематично (фиг. 25).



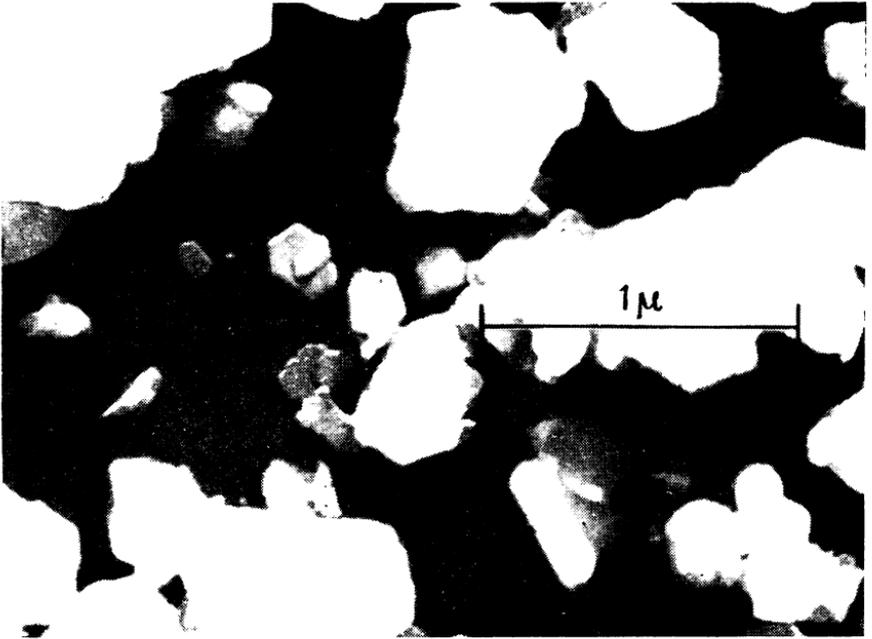
Фиг. 23. Электронная микрофотография аллофана из Вулвича, Англия; взята у Керра.

Аноксит из месторождения, в котором он первоначально был обнаружен (фиг. 27), представлен гексагональными чешуйками с немного изломанными и неправильными очертаниями.

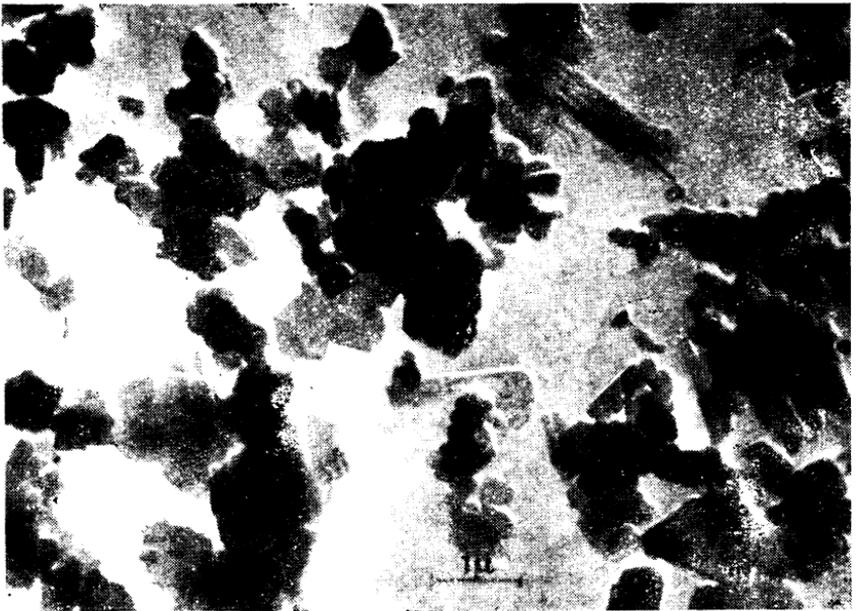
Электронные микрофотографии различных образцов каолинита выявляют частицы, наибольшие размеры которых в плоскости чешуек колеблются от 0,3 до 4 μ , а толщина — от 0,05 до 2 μ . Это не означает, что в некоторых глинах не содержатся каолиновые частицы большего размера, так как подобные более крупные частицы могут разламываться или каким-нибудь другим путем уменьшаться в размерах в процессе приготовления препарата для электронно-микроскопического исследования. Таким образом, каолиновые частицы легко измельчаются до указанных размеров. В результате длительного механического воздействия могут быть получены и более мелкие частицы.



Ф и г. 24. Электронная микрофотография каолинита из Мэкона, Джорджия; взята у Керра.



Фиг. 25. Электронная микрофотография каолинита из Меза-Альта, Нью-Мексико; взята у Керра.



Фиг. 26. Электронная микрофотография каолинита из Цстллица, Чехословакия; взята у Бейтса.



Ф и г. 27. Электронная микрофотография апоксида из Билны, Чехословакия; взята у Керра.

Как правило, плохо окристаллизованные каолиниты состоят из более мелких частиц, чем хорошо окристаллизованные разновидности этого минерала. Однако каолиниты с частицами меньшего размера не всегда обладают низкой степенью окристаллизованности. Так, например, каолинитовый компонент из так называемого флинткляя весьма тонкодисперсен и хорошо окристаллизован.

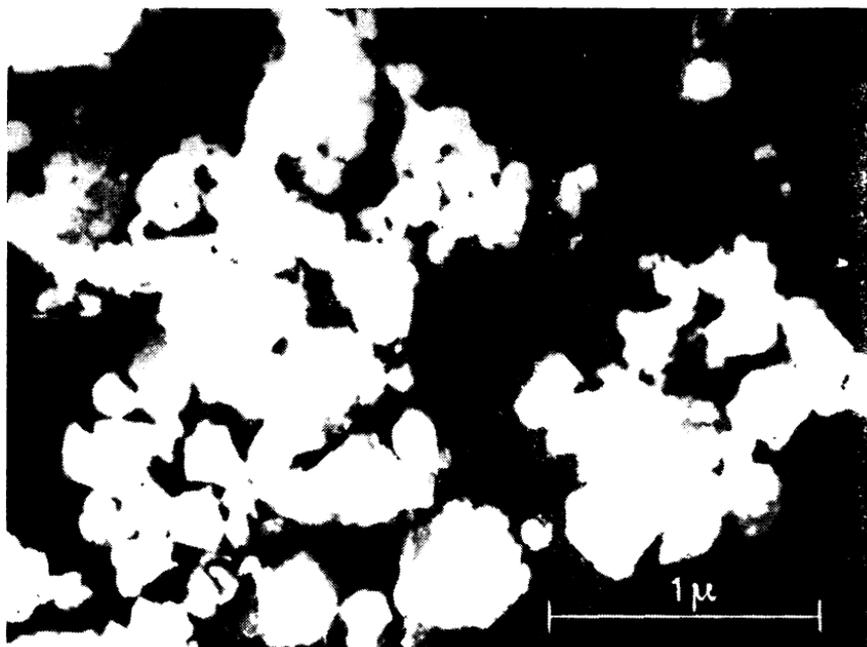


Фиг. 28. Электронная микрофотография диккита из Сан-Жуанито, Мексика; взята у Керра.

Диккит. Диккит встречается в виде хорошо ограненных шестигольных пластинчатых частиц, часто имеющих удлинение в одном направлении (фиг. 28). Размеры частиц исследованных образцов изменяются в пределах примерно от 2,5 до 8 μ ; толщина их колеблется от 0,07 до 0,25 μ . Частицы диккита настолько крупны, что их часто можно изучать с помощью обычного поляризационного микроскопа.

Накрит. На электронных микрофотографиях немногочисленных образцов накрита изображены округлые пластинчатые частицы несколько неправильной формы. У некоторых частиц можно рассмотреть нечеткие гексагональные очертания (фиг. 29). Пластинки накрита в диаметре обычно меньше 1 μ и имеют толщину приблизительно от 0,025 до 0,15 μ .

Галлуазит. Как показали многочисленные исследования, по своим морфологическим особенностям галлуазит резко отличается от каолинита, так как его частицы обладают удлиненной, а не пластинчатой формой (фиг. 30, 31). В настоящее время известно (благодаря работе Бейтса [9]), что на электронных микрофотографиях галлуазит характеризуется вытянутыми трубчатыми частицами. Трубчатый характер частиц галлуазита убедительно доказывают наблюдаемые на микрофотографиях кольцеобразные

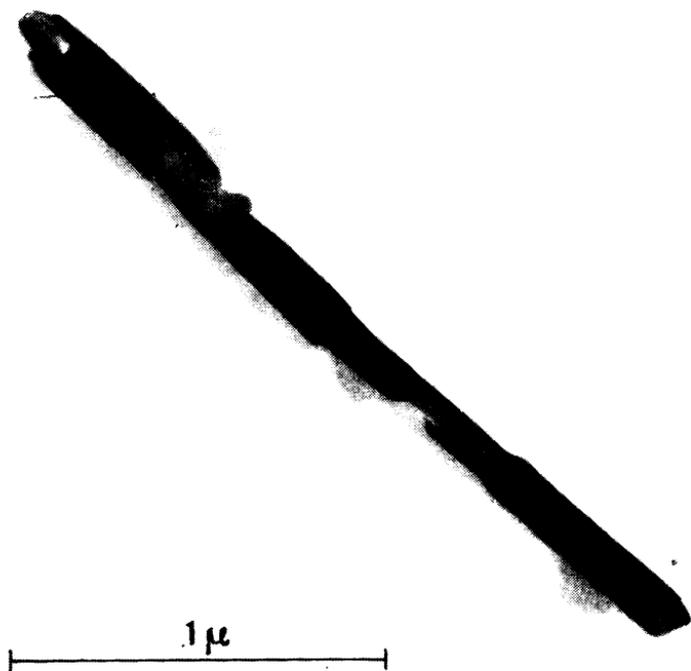


Фиг. 29. Электронная микрофотография галлуазита из Браунсдорфа, Саксония; взята у Керра.

формы, которые могут представлять собой концы трубчатых частиц. В некоторых случаях трудно установить, являются ли галлуазитовые частицы действительно трубками или пластинчатыми образованиями с закрученными и свернутыми краями. Бейтс [14] выдвинул предположение, что процесс сворачивания пластинок галлуазита возможен лишь для очень тонких чешуек. Число силикатных слоев таких чешуек настолько мало, что напряжения, вызываемые геометрическим несоответствием кремнекислородных и алюмогидроксильных сеток каждого слоя, не могут быть преодолены общим совокупным эффектом сил взаимосвязи между слоя-

ми, который бы препятствовал изгибу при большом числе последовательных слоев.

По электронным микрофотографиям многих образцов галлуазита Бейтс определил размеры галлуазитовых трубок. Выяснилось, что внешние диаметры имеют размеры от 0,04 до 0,19 μ при среднем значении 0,07 μ . Внутренние диаметры имеют средний размер 0,04 μ , колеблясь от 0,02 до 0,1 μ . Средняя толщина



Фиг. 30. Электронная микрофотография галлуазита из Британской Гвианы; взята у Бейтса.

стенки трубки равна 0,02 μ . Изображенные на фиг. 31 частицы галлуазита отличаются высокой степенью однородности своих размеров; эта особенность не является характерной для галлуазитов из многих других месторождений.

На некоторых электронных микрофотографиях галлуазита ($2\text{H}_2\text{O}$) видны частицы с расщепленными концами или частично развернувшиеся трубки. Это явление, повидимому, является следствием перехода от разновидности галлуазита с $4\text{H}_2\text{O}$ к разновидности с $2\text{H}_2\text{O}$.

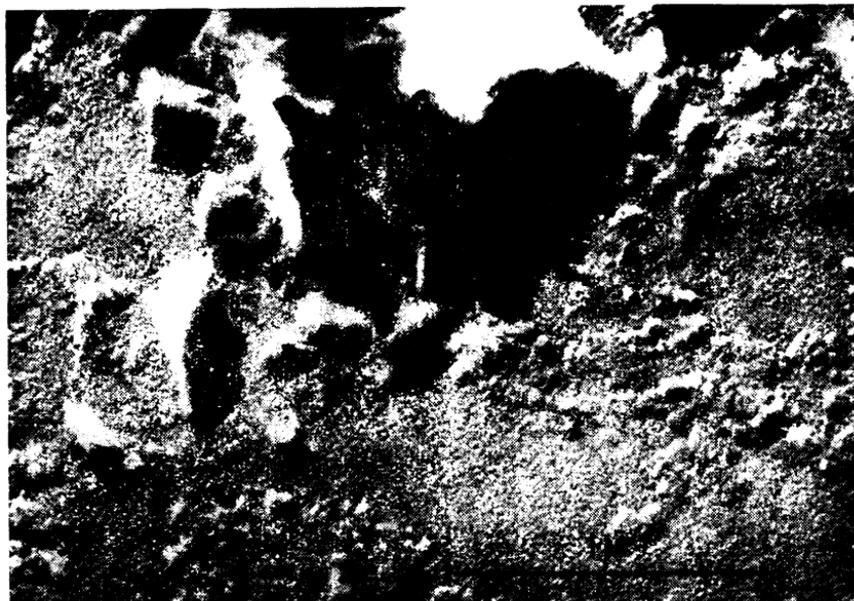
Монтмориллонит. Многочисленные электронные микрофотографии монтмориллонита изображают беспорядочные расплывчатые массы чрезвычайно малых частиц. Часто невозможно выявить какие-либо характерные особенности отдельных частиц, однако в некоторых случаях создается впечатление, что большие агрегаты состоят из наложенных чешуйчатых частиц, не имеющих правильных очертаний. Повидимому, отдельные частицы имеют



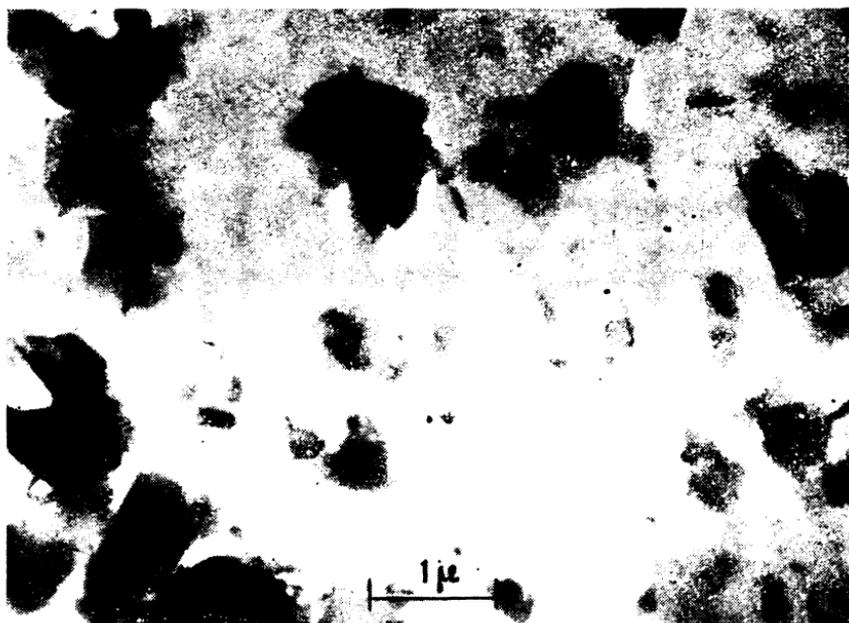
Фиг. 31. Электронная микрофотография галлуазита из Уэндовера; взята у Бейгса.

толщину порядка $0,002 \mu$. Таким образом, некоторые монтмориллониты сравнительно легко разрушаются до чешуек с толщиной, приближающейся к высоте одной элементарной ячейки. Оценить размеры поверхности чешуек трудно, однако, по всей вероятности, эти размеры примерно в 10—100 раз превышают толщину частиц.

Матьё-Сико, Меринг и Перрен-Бонне [15] показали, что изменения в составе обменных катионов, поглощенных монтмориллонитами, отражаются на облике частиц на электронных микрофотографиях. Согласно этим авторам, Na-монтмориллонит выявляется в виде более или менее непрерывной, расплывчатой массы, образующей пленку, в которой часто встречаются разрывы, пересекающиеся под углом 120° . H-монтмориллонит выявляется в виде

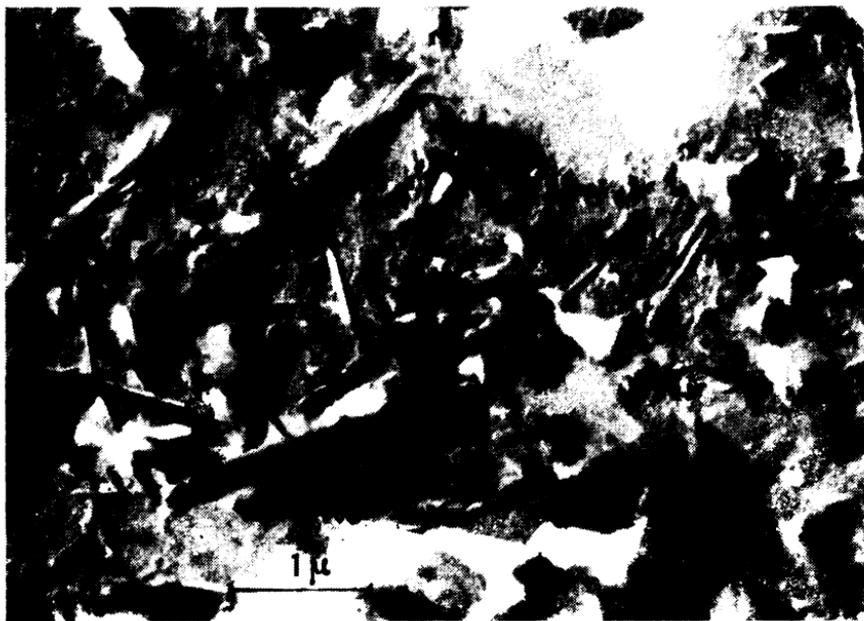


Ф и г. 32. Электронная микрофотография монтмориллонита из округа Яванап, Аризона; взята у Бейтса.



Ф и г. 33. Электронная микрофотография монтмориллонита из Аптона, Вайоминг.; взята у Керра.

мозаики из агрегатных масс с отчетливыми гексагональными очертаниями; размеры таких масс часто достигают в диаметре 300 А и в толщину от 50 до 80 А. Са-монтмориллонит имеет вид агрегатов неправильной формы, размеры которых увеличиваются по мере старения суспензии, из которой готовятся препараты. При концентрациях Ca^{++} , равных, по крайней мере, половине емкости поглощения катионов, агрегаты растут как в толщину, так



Фиг. 34. Электронная микрофотография нонтронита из Санди-Риджа, Северная Каролина; взята у Бейтса.

и по величине своей поверхности. Согласно Матье-Сико и др. [15], указанные отличительные особенности этих монтмориллонитов связаны с различием сил притяжения между монтмориллонитовыми частицами и соотношением между величиной сил притяжения у краев частиц и их базальных плоскостей.

Электронные микрофотографии нонтронита показывают, что этот богатый железом член монтмориллонитовой группы в основном состоит из удлинённых щепкоподобных частиц (фиг. 34), кроме которых встречаются частицы в виде чешуек, иголок и палочек различной величины. Частицы некоторых образцов как будто имеют бороздки, параллельные направлению, в котором частицы имеют наибольшую протяженность. Длина щепковидных

частиц может достигать нескольких микрон и часто раз в 5 превосходит их ширину. Толщина таких частиц равна высоте одной или нескольких элементарных ячеек.

Некоторые из богатых магнием членов монтмориллоновой группы состоят, по видимому, из изометричных чешуйчатых частиц такого же типа, какой характерен для богатых алюминием монтмориллонов. Примером такого монтмориллонита является сапонит из Долины Смерти, Калифорния (фиг. 35). Однако фторсодержащий магниезный монтмориллонит — гекторит — состоит из тонких лентоподобных частиц, которые теряют свой характерный облик при образовании агрегатов (фиг. 36). Длина лент гекторита достигает примерно 1 μ , а ширина — 0,1 μ . Самые тонкие ленты имеют толщину

всего только от 12 до 18 Å. Короткие края некоторых частиц образуют с длинными краями вполне отчетливые углы, однако их величина непостоянна.

Сокоцит (фиг. 37), насколько можно судить по имеющимся данным, встречается в виде широких щепкообразных частиц толщиной

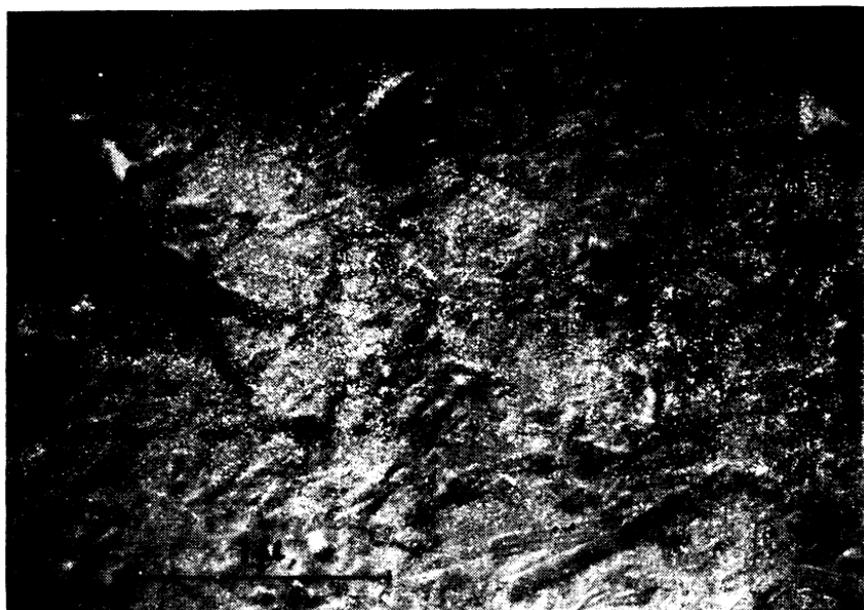
приблизительно 50 Å. Частицы, представленные на фиг. 37, разнообразны по своей форме, и некоторые из них могут относиться к другим глинистым минералам.

Иллит. На электронной микрофотографии фитьенского иллита, штат Иллинойс, США, видны небольшие нечетко обозначенные чешуйки, обычно группирующиеся в неупорядоченные агрегаты (фиг. 38). Некоторые чешуйки имеют отчетливую гексагональную

форму. Толщина самых тонких частиц приблизительно 30 Å, диаметр от 0,1 до 0,3 μ . Чешуйки некоторых других иллитов (см., например, фиг. 39) имеют неправильную, но хорошо обозначенную форму и отличаются равномерной толщиной. Электронные



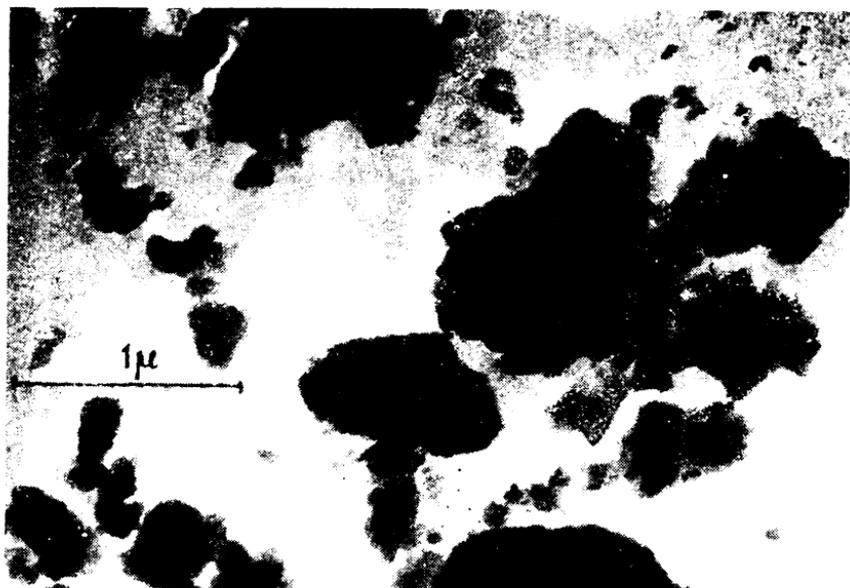
Фиг. 35. Электронная микрофотография сапонита из Долины Смерти, Калифорния; взята у Керра.



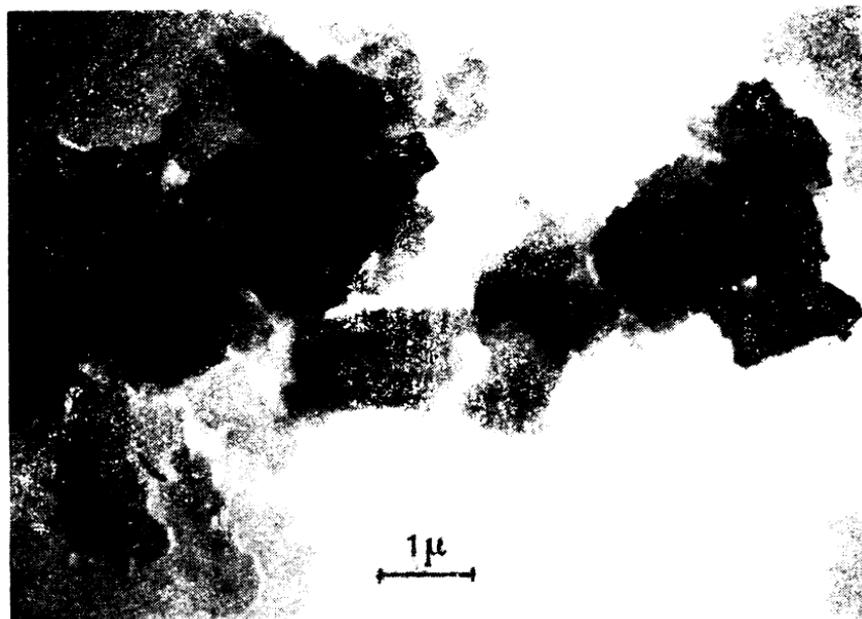
Ф и г. 36. Электронная микрофотография гекторита из Гектора, Калифорния; взята у Бейтса.



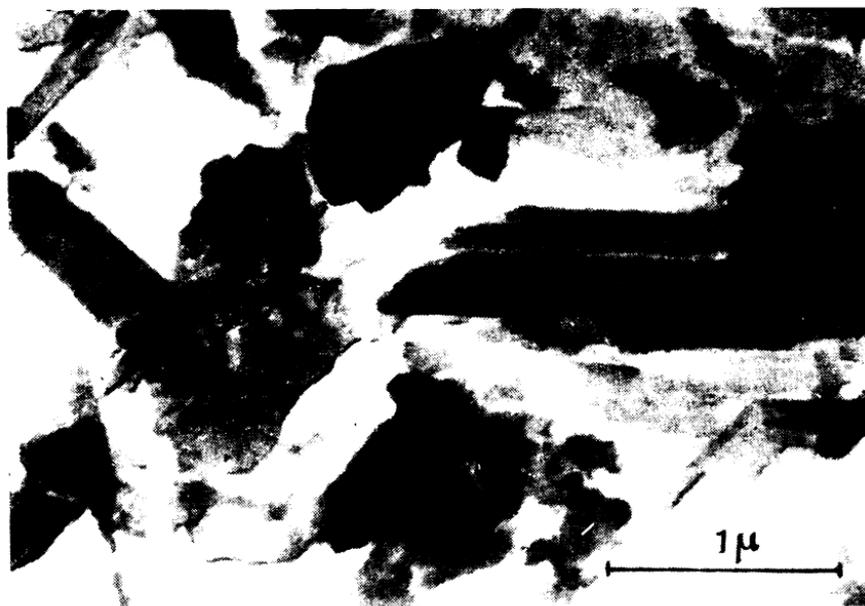
Ф и г. 37. Электронная микрофотография соконита из Фриденсвилл-Риджа, Пенсильвания; взята у Бейтса.



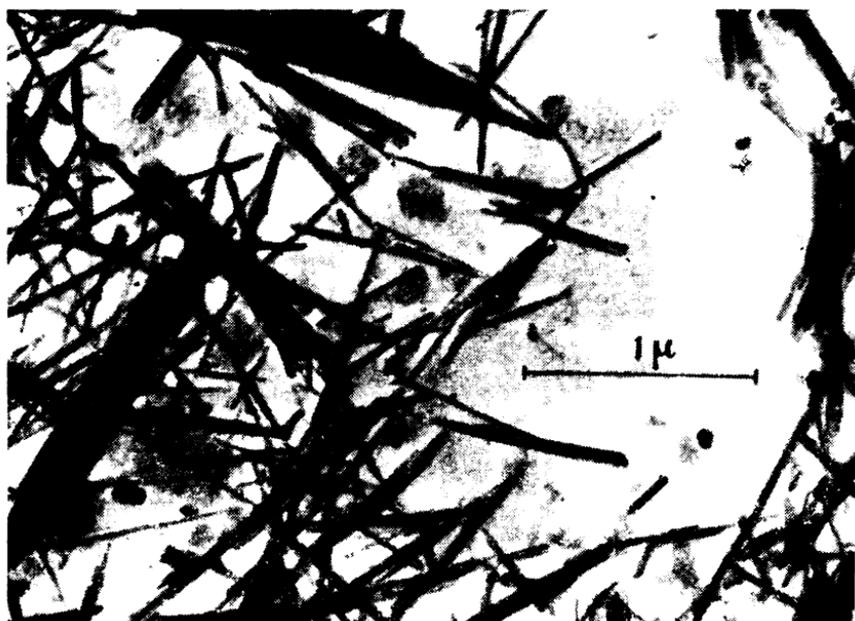
Ф и г. 38. Электронная микрофотография илнита из Фиъена, Иллинойс; взята у Бейтса.



Ф и г. 39. Электронная микрофотография илнита (браммалита) из Южного Уэльса; взята у Бейтса.



Ф и г. 10. Электронная микрофотография иллита из Скайтона, Пенсильвания; взята у Бейтса.



Ф и г. 11. Электронная микрофотография аттапульгита из Аттапальгеса Джорджия; взята у Бейтса.

микрофотографии иллита сходны с микрофотографиями некоторых монтмориллонитов. Однако частицы иллита более крупные и толстые и имеют более резкие очертания.

На фиг. 40 видны щепковидные частицы иллита, выявленные при исследованиях Уивером [16] (Пенсильванский государственный колледж). За исключением морфологических особенностей (находится во фракции в 1μ , выделенной из песчаника), этот образец обладает всеми свойствами иллита. Гексагональные пластинки, которые встречаются вместе с щепковидными частицами, относятся, повидимому, к каолиниту. Причина удлиненности формы частиц иллита до сих пор еще не выяснена.

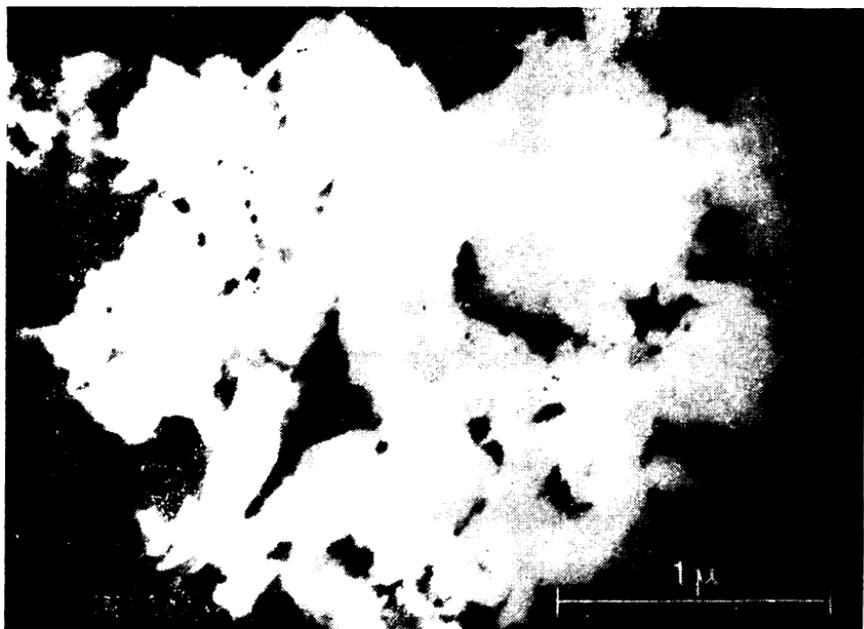
Вермикулит и хлорит. В настоящее время не имеется никаких сведений об электронномикроскопических исследованиях вермикулитовых и хлоритовых глинистых минералов. Основываясь на структурных соображениях, можно полагать, что электронные микрофотографии этих минералов должны быть сходными с электронными микрофотографиями иллитов. Возможно, однако, что вермикулит представлен более тонкими чешуйками.

Аттапульгит-сепиолит-пальгорскит. Как видно из электронной микрофотографии аттапульгита (фиг. 41), частицы этого минерала представлены как отдельными узкими удлиненными пластинками, так и пучками таких пластинок. Не существует как будто никаких указаний на трубчатый характер частиц аттапульгита, который установлен для частиц галлуазита. Пластинки аттапульгита достигают максимальной длины в $4-5 \mu$ и максимальной толщины от 50 до 100 \AA . Ширина их в два-три раза превышает толщину. Создается впечатление о стремлении к образованию пучков из двух или трех параллельных пластинок или толстых пучков из большого числа пластинок.

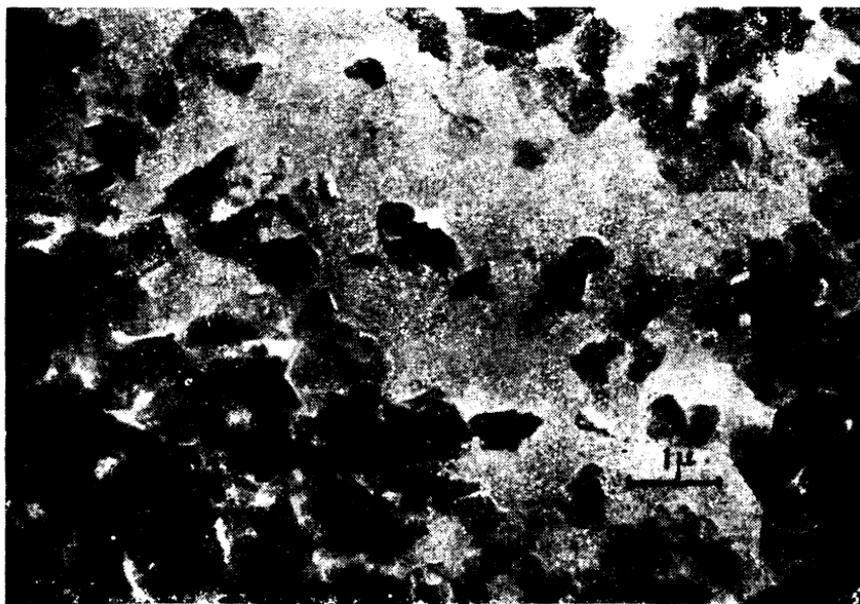
Некоторые сепиолиты, подобно аттапульгиту, также имеют волокнистое строение и состоят из удлиненных частиц (фиг. 42); эти образования были названы Ферсманом α -сепиолитами, или парасепиолитами [17]. Другие сепиолиты, названные Ферсманом β -сепиолитами, состоят из чрезвычайно малых пластинчатых частиц неправильной формы (фиг. 43). В некоторых случаях удлиненные частицы волокнистой разновидности сепиолита можно интерпретировать как трубки, однако до сих пор не установлено, в какой мере это отвечает действительности. У сепиолита волокна имеют примерно те же размеры, что и у аттапульгита. Размеры частиц пластинчатой разновидности сепиолита точно не известны, однако максимальный их размер не превышает 1μ . Причина отмеченного различия между обеими разновидностями точно не установлена, но не исключено, что пластинчатая форма обусловлена некоторым замещением в структуре атомов магния атомами алюминия.



Фиг. 42. Электронная микрофотография α -сепнолита из Литл-Коттонвуда, Юта; взята у Керра.



Фиг. 43. Электронная микрофотография β -сепиолита из Балдиссаро, Италия; взята у Керра.



Фиг. 44. Электронная микрофотография смешанно-слоистого метабентонита из Ок-Хилла, Пенсильвания; взята у Бейтса.

Смешанно-слоистые минералы. Пока нет достаточных данных о характере электронных микрофотографий смешанно-слоистых минералов, на основании которых можно было бы сделать какие-либо обобщения. Фиг. 44 представляет собой микрофотографию метабентонита, в котором наблюдается беспорядочное переслаивание 80% иллита (неразбухающего, диоктаэдрического) и 20% разбухающего глинистого минерала. На микрофотографии видны тонкие пластинки с неправильными, но резкими очертаниями. Эти пластинки имеют небольшую тенденцию к образованию агрегатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ardenne M., Endell K., Hofmann U., Investigation of the finest fraction of bentonite and clay soil with the universal electron microscope, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **21**, 209—227 (1940).
2. Eitel W., Radczewski O. E., On recognition of montmorillonite clay minerals in supermicroscope pictures, *Naturwiss.*, **28**, 397—398 (1940).
3. Middel V., Reichman R., Kausche G. S., Supermicroscopic investigation of the structure of bentonites, *Wiss. Veröffentl. Siemens-Werken*, 334—341 (1940).
4. Humbert R. P., Shaw B., Studies of clay particles with the electron microscope, I, Shape of clay particles, *Soil Sci.*, **52**, 481—487 (1941).
5. Shaw B. T., The Nature of colloidal clay as revealed by the electron microscope, *J. Phys. Chem.*, **46**, 1032—1043 (1942).
6. Marshall C. E., Humbert R. P., Shaw B. T., Caldwell O. G., Studies of clay particles with the Electron microscope, II, Beidellite, nontronite, magnesium bentonite and attapulgite, *Soil Sci.*, **54**, 149—158 (1942).
7. Alexander L. T., Faust G. T., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F., Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, *Am. Min.*, **28**, 1—18 (1943).
8. Moore C. A., Some geological applications of the electron microscope, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, **27**, 86—90 (1947).
9. Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A., Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Min.*, **35**, 463—484 (1950).
10. Kerr P. F., Hamilton P. K., Davis D. W., Rochow T. G., Rowe F. G., Fuller M. L., Electron micrographs of reference clay minerals, *Prelim. Rept. 6, Am. Petroleum Inst. Project 49*, Columbia Univ., New York (1950).
11. Zworykin V. K., Morton C. A., Remberg E. G., Hillier J., Vorce A. W., *Electron optics and the electron microscope*, Wiley, New York (1945).
12. Cosslett V. E., *Introduction to electron optics*, Oxford, New York (1946).
13. Hast N., Structure of clays, *Nature*, **159**, 354—357 (1947).
14. Bates T. F., Личное сообщение.

15. Mathieu-Sicaud A., Mering J., Perrin-Bonnet I., Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **74**, 439—456 (1951).
16. Weaver C. E., Личное сообщение.
17. Ферсман А. Е., Парасепиолит, *Изв. С.-Петербург. Акад. Наук*, сер. 6, **2**, 263 (1908).

Дополнительная литература

- Eitel W., The electron microscope and its use in ceramic problems, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **24**, 37—53 (1943).
- Endell J., The study of the fine structure of clays by means of the super-microscope, *Keram. Rundschau*, **49**, 23—26 (1941).
- Jackson M. L., Mackie W. J., Pennington R. P., Electron microscope applications in soils research, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **22**, 57—63 (1947).
- Kelley O. J., Shaw B. T., Studies of clay particles with the electron microscope, III, Hydrodynamic considerations in relation to shape of particles, *Soil Sci., Soc. Am. Proc.*, **7**, 58—62 (1942).
- Noll W., The electron microscope in the study of hydrothermal silicate reactions, *Kolloid-Z.*, **107**, 181—190 (1944).
- Prebus A. F., The electron microscope, *Ohio State Univ. Studies Eng. Expt. Stat. News*, **14**, 7—32 (1942).
- Waterman A. T., The electron microscope, *Am. J. Sci.*, **239**, 386—388 (1941).

- Апполонов В. И. *, Методика электронномикроскопического исследования тонкодисперсных фракций галогенных пород, *Тр. ВНИИГ*, вып. 29, Госхимиздат (1954).
- Викулова М. Ф. *, Исследование минералогического состава глин электронным микроскопом, *Советская геология*, № 39 (1949).
- Викулова М. Ф. *, Применение электронного микроскопа к изучению строения и состава тонкодисперсных пород и минералов, *Тр. ВСЕГЕИ*, № 2 (1950).
- Викулова М. Ф. *, Электронномикроскопическое исследование глин, Госгеолиздат, 1952.
- Сушкин Н. Г. *, Электронный микроскоп, Гостехтеориздат, 1949.
- Электронная микроскопия *, Сборник статей под ред. акад. Лебедева А. А., М., 1954.

* Дополнение редактора.

ГЛАВА 7

ИОННЫЙ ОБМЕН

Глинистые минералы обладают свойством сорбировать некоторые анионы и катионы и превращать их в обменные, т. е. в ионы, способные обмениваться на другие анионы или катионы при взаимодействии в водном растворе (обменные реакции иногда имеют место и в неводной обстановке, см. стр. 175). Обменные реакции являются стехиометрическими. Обмениваемые ионы удерживаются на наружной части структурных единиц глинистых минералов, и обменные реакции обычно не воздействуют на структуру алюмо-кремнекислородных пакетов. Простым и хорошо известным примером реакции ионного обмена является реакция, происходящая при смягчении воды цеолитами, пермутитами или угольными поглотителями.

Величина емкости обмена измеряется в миллиэквивалентах на 1 г или чаще на 100 г. Один эквивалент Na^+ , выраженный через Na_2O , будет иметь общий вес 31; 1 мг-экв на 100 г равен 0,031% Na_2O . Емкость обмена определяется в нейтральной среде, т. е. при рН 7.

Катионный обмен изучен лучше, чем анионный, поэтому тщательное обсуждение всех аспектов анионного обмена в настоящее время невозможно. В глинистых материалах обычными обменными катионами являются Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ . Относительное значение катионов уменьшается от Са к Na. Обычными обменными анионами являются SO_4^{--} , Cl^- , PO_4^{--} , NO_3^- . Относительное значение анионов еще не известно.

ЗНАЧЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА

Изучение характера ионного обмена и обменных реакций имеет большое принципиальное и практическое значение во всех областях, где изучаются и применяются глины. Важность обменных реакций не всегда может быть по-настоящему оценена теми, кто непосредственно работает в этой области. Поэтому ниже будут приведены примеры некоторых отраслей народного хозяйства, где ионный обмен играет важную роль.

Почвоведы обычно считают, что питание растений в почве идет за счет обмениваемых ионов и, следовательно, их постоян-

ство в почве и пригодность для роста растений зависят от обменных реакций. Например, удержание и пригодность калия, добавленного в удобрения, зависят от катионного обмена между калием и глинистым минералом в почве. Обработка почвы часто определяется характером обмениваемого иона и может контролироваться обменными реакциями. Так, присутствие значительных количеств Na^+ в почве делает ее непригодной для сельского хозяйства. Замещение Na^+ другим ионом, обычно Ca^{++} , улучшает почву.

В области геологии из многочисленных примеров может быть приведено два. Процессы выветривания, вызывающие выделение щелочей и щелочных земель, которые могут (или не могут) удерживаться вторичным материалом, зависят от обменных реакций. Природа продуктов выветривания в очень большой степени зависит от того, удерживаются ли щелочи и щелочные земли и чем удерживаются предпочтительнее. Выветривание не является простым разрушением первичных минералов, сопровождающимся выщелачиванием.

Различия в количестве и типе некоторых ионов в обстановке накопления осадочных пород должны находить отражение в составе обмениваемых ионов аргиллитовых пород. Поэтому данные по обменной способности ионов важны для определения условий накопления древних осадков.

В океанографии концентрация натрия в морской воде важна для установления характера обменных свойств глинистых минералов, накапливающихся в море. Относительная обменная способность обычных катионов, привнесенных в море, и способность некоторых глинистых минералов к фиксации K^+ приводят к концентрации натрия (см. стр. 177—184).

Знание характера ионного обмена важно во всех областях, где используются глинистые минералы, так как свойства их часто в большой степени зависят от обмениваемых ионов, содержащихся в глине. Пластические свойства глин или почв различны в зависимости от того, что является обменным катионом — Na^+ или Ca^{++} . Так, в практике производства кирпичей для улучшения свойств пластических глин к ним добавляется натриевая зола. Инженеры-строители подобным же образом могут изменять свойства грунтов, с которыми они ведут свою работу.

Иногда инженер-строитель вызывает обменную реакцию (проводя водоотводную канаву, располагая поблизости бетон и т. д.), обуславливающую неожиданное изменение свойств почвы. Если при этом не предусматривались изменения свойств пластичности, плотности и усыхания, связанные с обменными реакциями, последствия могут оказаться бедственными.

Бентонитовая глина используется для многих целей. В частности, из нее получают тиксотропическую суспензию в воде.

Только бентониты, содержащие в качестве глинистого минерала монтмориллонит, несущий Na^+ в виде обменного иона, смешанные с водой, дают суспензию с ясно выраженным тиксотропическим характером.

КАТИОННЫЙ ОБМЕН

История исследования. Согласно Келли [1], который изучал историю исследования катионного обмена во всех деталях, открытие способности почв к катионному обмену связано с наблюдениями, уходящими в далекое прошлое. Например, давно известно, что жидкие удобрения обесцвечиваются и теряют запах, если они профильтрованы через почву. Томпсон [2] первый систематически изучал катионный обмен. Термин «обменные основания» использовался для описания определенного типа реакций за много лет до того, как было установлено, что водородный ион может принимать участие в обменных реакциях. В экспериментах, начатых в 1845 г., Томпсон показал, что при смешивании почвы с аммонием и последующем выщелачивании водой большая часть аммония удерживается в ней.

Вей [3, 4], детально изучая это явление, в 1850 г. опубликовал результаты своих исследований. Он показал, что катионный обмен в почвах ограничивается глинистой фракцией, которая связана с силикатными веществами почвы. Вслед за первыми работами Томпсона, Вей и Форсхамера появилось большое число исследований, особенно в области почвенной химии.

Емкость катионного обмена. В табл. 14 приведены емкости катионного обмена глинистых минералов.

Таблица 14

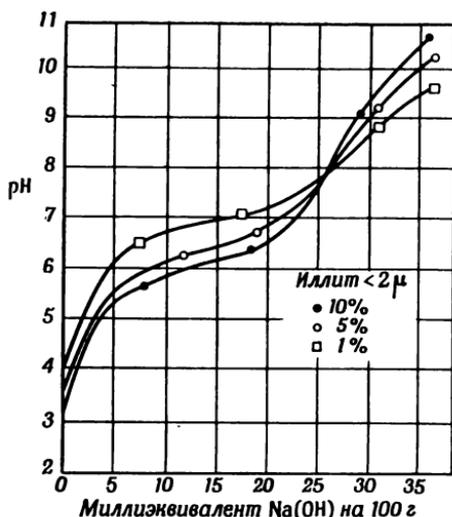
Емкость катионного обмена глинистых минералов (в мг-экв на 100 г)

Каолинит	3—15
Галлуазит $2\text{H}_2\text{O}$	5—10
Галлуазит $4\text{H}_2\text{O}$	40—50
Монтмориллонит	80—150
Иллит	10—40
Вермикулит	100—150
Хлорит	10—40
Сепиолит-аттапульгит-пальгорскит	20—30

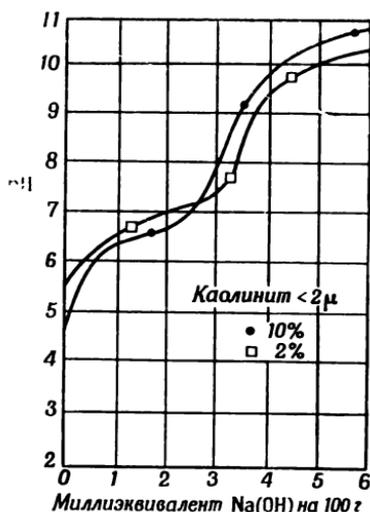
Единой величины емкости, которая характеризовала бы данную группу глинистых минералов, не существует, что видно из рассмотрения факторов, влияющих на емкость катионного обмена (см. стр. 165—170). Для каждой минеральной группы должен быть указан ряд емкостей. Так как емкость катионного обмена

для данной группы зависит от многих факторов, величины емкости строго сравнимы только в тех случаях, если они получены одинаковым способом на материале, сходном по текстурным и структурным особенностям.

Емкости катионного обмена, указанные в табл. 14, взяты при рН 7. На фиг. 45—48 даны титрационные кривые, показывающие соотношение между рН и миллиэквивалентами присоединенного NaOH. Маршалл [6, 7], Мукрье [8], Митра [9] и другие детально



Фиг. 45. Титрационные кривые для водородного иллита (по Маршаллу и Кригбиллу [7]).



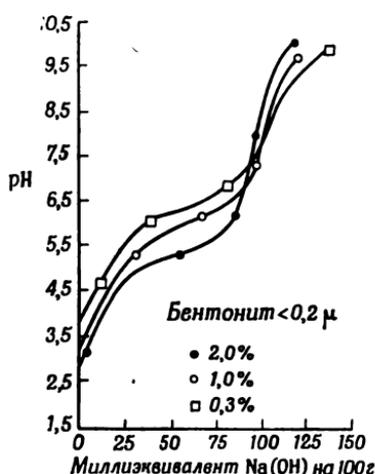
Фиг. 46. Титрационные кривые для водородного каолинита (по Маршаллу и Кригбиллу [7]).

рассматривали значение таких титрационных кривых. При относительно низких и высоких значениях рН действие кислот и щелочей на структуру глинистого минерала является важным фактором, контролирующим форму кривой. Как видно из фиг. 45—50, характер глинистого минерала, его концентрация и использованные основания [10, 11] влияют на природу кривых, так же как и различия в степени окристаллизованности и размер частиц (стр. 166—171).

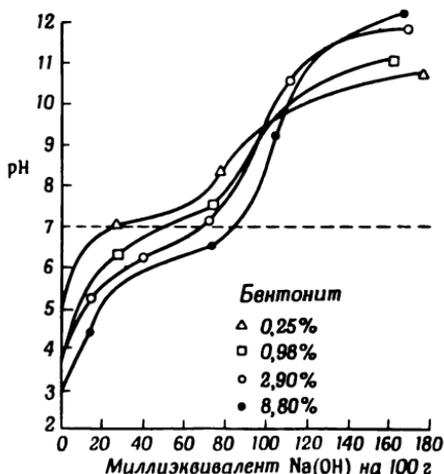
Маршалл [6] и др. [8] показали, что отдельные катионы могут сорбироваться глинистым минералом при помощи энергии связи, зависящей в основном от положения алюмо-кремнекислородных пакетов, которыми сорбируется катион. Таким образом, важно определить, удерживается ли катион между слоями слоистого минерала или вокруг его краев. По данным Маршалла и других,

это обстоятельство имеет большое значение, так как обуславливает различия в титрационных кривых. Возможные положения сорбированных катионов варьируют в зависимости от структуры минералов, и, следовательно, значение энергии связи для данного катиона не остается постоянным для всех типов глинистых минералов (см. стр. 167).

На фиг. 45—48 видно, что емкость катионного обмена монтмориллонита может изменяться с изменением концентрации глины, особенно при ее сравнительно высоких концентрациях.



Фиг. 47. Титрационные кривые для водородного монтмориллонита (бентонит из Вайоминга) (по Маршаллу и Кринбиллу [7]).



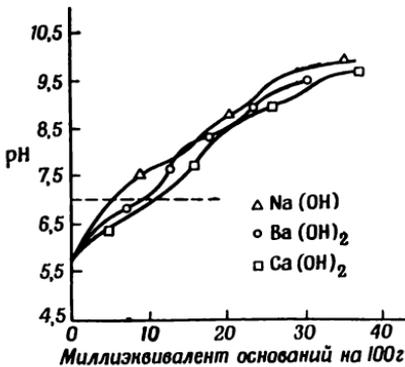
Фиг. 48. Титрационные кривые для водородного монтмориллонита (бентонит из Индианы) (по Мукрье и Митра [8]).

Так, емкость катионного обмена, основанная на NaOH, для индийского бентонита (монтмориллонит), вычисленная для точки перегиба его потенциометро-титрационной кривой, варьирует от 81 до 103 мг-экв на 100 г при возрастании концентрации от 0,25 до 8,80%; изменения, связанные с концентрацией глины, значительно меньше для каолинитов и иллитов по сравнению с монтмориллонитами.

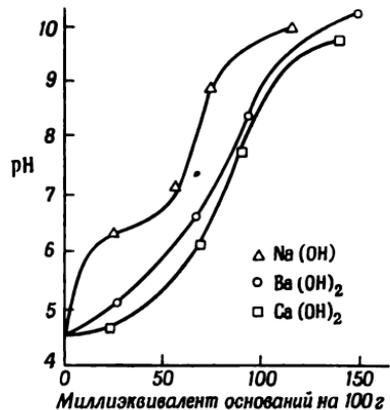
Емкость катионного обмена может также изменяться в зависимости от природы катиона. Фиг. 49 и 50, показывающие титрационные кривые каолинита и монтмориллонита для катионов различной валентности, иллюстрируют относительно большее возможное различие для одновалентных и двухвалентных катионов. В обоих случаях емкость обмена значительно больше, если она определяется по Ca^{++} , а не по Na^{+} .

Способность к катионному обмену зависит также от формы частиц, нарушений в решетке, засорения обменных позиций и других факторов (см. стр. 171—176).

Другие минералы, обладающие способностью к катионному обмену. Глинистые минералы не являются единственными компонентами глинистых материалов, которые обладают емкостью катионного обмена. Все неорганические минералы при очень большой степени дисперсности имеют небольшую емкость катионного обмена как результат нарушения связей вокруг их краев. Эта емкость увеличивается с уменьшением размеров частиц, но даже при таких малых размерах, которые характерны для неглинистых минералов, встречающихся в глинах, емкость обмена в общем незначительна. Например, цеолитные минералы имеют емкость катионного обмена от 100 до 300 мг-экв на 100 г.



Фиг. 49. Титрационные кривые для водородного каолинита (по Мукрье и Митра [10]).



Фиг. 50. Титрационные кривые для водородного бентонита (монтмориллонит) (по Митра, Багхи и Рею [11]).

Некоторые органические материалы тоже обладают емкостью катионного обмена. Для органических фракций глин, содержащих такие материалы, отмечались [12, 13] величины емкости порядка от 100 до 500 мг-экв на 100 г. Распространение органических материалов с высокой обменной емкостью ограничивается современными осадками и почвами. Органические материалы в древних осадках, подвергшихся даже небольшому метаморфизму, скорее всего не могут иметь значительной емкости катионного обмена.

Причины, вызывающие катионный обмен. Существует три группы причин, обуславливающих емкость катионного обмена глинистых минералов,

1. *Нарушение связей* вокруг краев алюмо-кремниевых единиц дает повышение некомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами. Нарушенные связи создаются не на спайных поверхностях, а на вертикальных плоскостях, параллельных оси c , у слоистых глинистых минералов и на горизонтальных плоскостях, перпендикулярных оси c , у сепиолит-аттапульгит-пальгорскитовых минералов.

Число нарушенных связей и обуславливаемая этим емкость обмена будут увеличиваться с уменьшением размеров частиц. Таким образом, нарушение решетки приведет к увеличению нарушенных связей, и поэтому можно ожидать увеличения емкости катионного обмена с уменьшением степени окристаллизованности.

В каолинитовых и галлузитовых минералах нарушенные связи являются главной причиной обменной способности. В иллитовых, хлоритовых и сепиолит-пальгорскит-аттапульгитовых минералах нарушенная связь является важной причиной обменной способности, и, если эти минералы хорошо окристаллизованы и имеют относительно низкую емкость, то нарушенная связь может быть главной причиной. Замещения внутри решетки, особенно в плохо окристаллизованных образцах иллита, хлорита и сепиолит-пальгорскит-аттапульгитовых минералов, могут частично объяснить их обменную способность.

В монтмориллонитах и вермикулитах емкость катионного обмена является главным образом результатом замещений внутри решетки, а также в незначительной степени ($20\% \pm$) результатом нарушения связей. Джонсон [14] недавно пытался доказать, что суммарная емкость обмена монтмориллонитов зависит от нарушенных связей, но его объяснение неубедительно.

2. *Замещения внутри структуры* четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием в тетраэдрических слоях и трехвалентного алюминия ионами низкой валентности, обычно магнием, в октаэдрических слоях приводят к некомпенсированным зарядам структурной ячейки некоторых глинистых минералов. Иногда такие замещения уравниваются другими зарядами решетки (ОН замещает О или замещается больше чем $2/3$ возможных октаэдрических позиций), но чаще они уравниваются адсорбированными катионами.

Обмениваемые катионы, обусловленные замещениями в решетке, размещаются главным образом на спайных поверхностях, т. е. на базальной спайной поверхности слоистых глинистых минералов. Заряды, обусловленные замещением в октаэдрических слоях, действуют через большее расстояние, чем заряды, возникающие за счет замещения в тетраэдрических слоях. Следовательно, катионы, удерживаемые замещениями в тетраэдрах, будут связаны более прочными силами, чем силы, возникшие за

счет замещений в октаэдрических слоях. В некоторых случаях катионы, удерживаемые силами, которые обусловлены замещением кремния алюминием, оказываются, по существу, необмениваемыми, например калий в слюдах. В глинистых минералах замещение в октаэдрических слоях, вероятно, является главным типом замещения, которое обуславливает емкость катионного обмена.

В монтмориллоните и вермикулите замещения внутри решетки создают около 80% всей емкости катионного обмена. В монтмориллоните с емкостью катионного обмена около 100 мг-экв на 100 г (1 эквивалент на 1000 г) и молекулярным весом около 720 замещение меньше $\frac{1}{6}$ части алюминия магнием или $\frac{1}{12}$ части кремния алюминием будет обуславливать емкость, если при этом нет внутреннего равновесия зарядов.

3. *Водород наружного гидроксила* может замещаться обменными катионами. Некоторые гидроксильные группы будут обнажаться вокруг обломанных краев всех глинистых минералов, и обменные катионы, обусловленные нарушенными связями, будут замещаться, по крайней мере, частично водородом наружных гидроксидов. Это обстоятельство, являющееся причиной обменной емкости, важно для каолинита и галлуазита благодаря наличию слоев гидроксидов на одной стороне базальной плоскости спайности.

Эдельман и Фавейе [15] и Мак-Коннелл [16] предложили модели структур для монтмориллонита и галлуазита, которые предполагают наличие гидроксидов на базальной плоскости спайности. Для этих минералов на основании подобных структурных концепций должна создаваться значительная емкость катионного обмена. Однако ни одна из моделей не является общепризнанной.

Положение обмениваемых катионов. В глинистых минералах, где катионный обмен определяется нарушенными связями, обмениваемые катионы удерживаются вокруг краев чешуек и удлиненных частиц. Если же обмен осуществляется благодаря замещениям в решетке, катионы размещаются главным образом на поверхности базальной плоскости. Так, в каолините и галлуазите катионы размещены по краям, тогда как в монтмориллоните и вермикулите около 80% обменных катионов размещено на поверхностях базальной плоскости, а остальная часть — на краях.

В случае иллита, хлорита и сепиолито-пальгорскито-аттапульгитовых минералов большинство катионов находится на краях и лишь небольшая часть — на спайной поверхности.

В монтмориллоните с емкостью катионного обмена 100 мг-экв на 100 г и весом элементарной ячейки 720 1 эквивалент приходится на $1\frac{3}{4}$ элементарной ячейки при условии, что 80%

обмениваемых катионов находится на поверхности базальной плоскости.

В глинах с относительно небольшим количеством адсорбированной воды, т. е. с количеством воды, недостаточным для развития пластичности, адсорбированные катионы, вероятно, окружают края чешуек и удерживаются непосредственно на контакте или вблизи поверхности глинистого минерала. Рентгенометрические данные Брауна [17], основанные на синтезе Фурье, показывают, что для монтмориллонита при такой концентрации воды в глине катионы, адсорбированные между поверхностями базальной плоскости, удерживаются в промежутках между поверхностями глинистого минерала.

В глинисто-водных системах, в которых количество воды значительно больше, чем необходимо для пластического состояния, обмениваемые катионы могут находиться на больших расстояниях от поверхности глинистого минерала и отделяться от нее молекулами воды. Положение обмениваемых катионов относительно поверхности глинистого минерала для данной системы не одинаково; не будет одинаковым, повидимому, даже относительное положение катионов одного и того же типа. Некоторые катионы будут ближе к поверхности глинистого минерала, чем другие. Тщательные исследования ионизации обмениваемых катионов, произведенные Маршаллом [6] и Мак-Лином и Маршаллом [18], внесли ясность в эту проблему. Ионизирована, вероятно, только часть адсорбированных катионов, и процент ионизации зависит от особенностей глинистого минерала, природы катионов, количества воды (концентрации в системе глина — вода), относительной концентрации катионов, природы адсорбированных анионов.

Маршалл [6] показал, что для щелочных катионов при постоянной их концентрации порядок ионизации следующий: каолинит > монтмориллонит > иллит. Значение таких катионов, как Na^+ , K^+ и NH_4^+ , не совсем одинаково, NH_4^+ вообще показывает более низкую активность. Атапульгит дает более высокую степень ионизации, чем каолинит. С уменьшением концентрации активность глины падает, но при очень низких концентрациях она опять начинает возрастать. Данные Маршалла [19], приведенные в табл. 15, показывают степень активности одновалентных катионов в зависимости от глинистого минерала, концентрации глины, степени насыщения и характера рассматриваемого одновалентного катиона.

Двухвалентный ион Ca^{++} показывает значительно меньшую степень ионизации, чем Na^+ , и меньшую, чем K^+ , при определенном коэффициенте. Этот коэффициент составляет около $1/2$ для каолинита и от $1/16$ до $1/20$ для глин монтмориллонитовой группы. Каттерье и Маршалл [20] недавно пришли к следующему

Таблица 15

**Ионизация некоторых обмениваемых одновалентных катионов
для различных глинистых минералов, по Маршаллу [19]**

Глина	Концентрация, %	Допускаемый мг-экв на 100 г	Катион	Степень активности при насыщении		
				50%	75%	100%
Монтмориллонит (бентонит из Вайоминга)	2,8	100	Na	0,377	0,258	0,381
	3,3	100	K	0,295	0,271	0,297
	3,0	100	NH ₄	0,264	0,249	0,245
Иллит	10,0	28	Na	0,073	0,076	0,123
	10,0	28	K	0,144	0,127	0,155
	10,0	28	NH ₄	0,144	0,130	0,134
Каолинит	10,0	2,75	Na	0,263	0,246	0,312
	10,0	2,75	K	0,192	0,215	0,297
	10,0	2,75	NH ₄	0,234	0,239	0,263

выводу относительно ионизации Ca⁺⁺, Ba⁺⁺ и Mg⁺⁺ для каолинита, иллита и монтмориллонита: для этих двухвалентных катионов иллит > монтмориллонита, а положение каолинита меняется в зависимости от природы катиона и степени нейтрализации. Последние данные Маршалла [19], приведенные в табл. 16, показывают степень активности Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ и Ba⁺⁺ в зависимости от глинистого минерала, степени насыщения, концентрации глины и характера двухвалентного катиона. Например, при 50-процентной концентрации активности Ca⁺⁺ несколько меньше для каолинита, чем для монтмориллонита, и значительно меньше, чем для иллита. При 100-процентной концентрации активности Ca⁺⁺ колеблется следующим образом: иллит < монтмориллонит < каолинит. При 50-процентной концентрации активности Mg⁺⁺ изменяется в таком порядке: каолинит < монтмориллонит < иллит, тогда как при 100-процентной концентрации порядок такой: монтмориллонит < иллит < каолинит.

Для ионизационной характеристики других глинистых минералов данных недостаточно. Теория ионизации, основанная на структурных особенностях минералов, еще не разработана, но совершенно ясно, что отдельный катион может удерживаться глинистым минералом с различной энергией связи. Энергия связи частично зависит от положения адсорбированного катиона в элементарной ячейке глинистого минерала. Так, катионы, расположенные между поверхностями базальной плоскости,

Таблица 16

Степень активности катионов по отношению к глинистому минералу, характеру насыщения и примененному двухвалентному катиону, по Маршаллу [19]

Глина	Концентрация, %	Допускаемый м.г.-экв на 100 г	Катион	Степень активности при насыщении		
				50%	75%	100%
Монтмориллонит (бентонит из Вайоминга)	1,04	100	Mg	0,0122	0,0086	0,0085
	1,07	100	Ca	0,0175	0,0172	0,053
	1,07	100	Ba	0,0036	0,0063	0,0235
Иллит	4,9	28	Mg	0,047	0,030	0,023
	4,9	28	Ca	0,048	0,032	0,034
	4,9	28	Ba	0,0036	0,0027	0,0087
Каолинит	9,0	2,75	Mg	0,0100	0,0059	0,042
	9,0	2,75	Ca	0,0144	0,0170	0,086
	9,0	2,75	Ba	0,0193	0,038	0,105

удерживаются более прочно, чем катионы, находящиеся на краях глинистых частиц. Это отчасти и приводит к колебаниям степени ионизации глинистого минерала, что не соответствует выводам Маршалла, которые требуют дальнейшей проверки.

Скорость обменных реакций. Скорость катионного обмена зависит от характера глинистого минерала, концентрации катионов, природы и концентрации анионов. В общем реакция для каолинита протекает почти мгновенно. Она более медленна для монтмориллонитов и аттапульгитов и требует еще большего времени (возможно, нескольких часов) для своего полного завершения у иллитов. Повидимому, обмен на краях частичек у каолинита идет быстрее, чем проникновение между слоями у монтмориллонита или в каналы у аттапульгита. В случае иллита небольшая часть обменных катионов прочно удерживается между поверхностями базальных чешуек, что замедляет реакцию.

Скорость обмена у хлоритовых глинистых минералов, вероятно, такая же, как у иллитов. Вермикулит сходен с монтмориллонитом, однако у него скорость обмена несколько меньше из-за больших размеров площадей чешуек.

Обмен у некоторых цеолитных минералов осуществляется даже медленнее, чем у глинистых минералов.

Для его завершения, т. е. для проникновения обменных катионов в каналобразные отверстия, требуется много времени.

Изменения, обусловленные размером частиц. Как показано в табл. 17 и 18, емкость катионного обмена каолинита и иллита увеличивается с уменьшением размеров частиц. Обычно считается, что емкость катионного обмена монтмориллонита не зависит от размера частиц. Хаузер и Рид [23] показали, что для частиц размером от 14 до 75 μ не наблюдается изменений в величине емкости катионного обмена.

Таблица 17

Изменение емкости катионного обмена каолинита в зависимости от размера частиц, по Гармону и Фраулини [21]

Размер частиц, μ	10—20	5—10	2—1	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,1	0,1—0,05
Емкость катионного обмена, мг-экв на 100 г	2,4	2,6	3,6	3,8	3,9	5,4	9,5

Таблица 18

Изменение емкости катионного обмена иллита в зависимости от размера частиц, по Гриму и Брэю [22]

Размер частиц, μ	Образец	1—0,1	0,1—0,06	— 0,06
Емкость катионного обмена, мг-экв на 100 г	A	18,5	21,6	33
	B	13,0	20,0	27,5
	C	20,0	30,0	41,7

Величина емкости у нонтронита не изменяется для частиц размером от 0,05 до 2 μ и несколько увеличивается у сапонита (Колдуэлл и Маршалл [24], табл. 19). Эти авторы показали небольшое увеличение величины емкости для аттапульгита с уменьшением размеров частиц.

Таблица 19

Изменение емкости катионного обмена нонтронита, аттапульгита и сапонита в зависимости от размера частиц, по Колдуэллу и Маршаллу [24]

Размер частиц, μ	Минерал	2—1	1—0,5	0,5—0,2	0,2—0,05	— 0,05
Емкость катионного обмена, мг-экв на 100 г	Нонтронит . . .	60,8	61,0	64,3	57,0	—
	Аттапульгит . .	18,0	19,0	22,2	—	—
	Сапонит	69,3	76,0	81,5	86,3	81,4

В таких минералах, как каолинит и иллит, в которых емкость обмена определяется главным образом нарушенными связями, с уменьшением размеров частиц следует ожидать увеличения емкости. В случае разбухающих минералов, где большая часть обмена приходится на поверхность базальной плоскости, изменение размеров частиц, повидимому, должно приводить к незначительному изменению величины емкости. Однако в некоторых монтмориллонитах вследствие местных замещений в решетке в зависимости от природы обмениваемого катиона, размеров частиц и т. д. доступность поверхности базальной плоскости будет увеличиваться с уменьшением размеров частиц. Поэтому некоторые типы монтмориллонитов дают небольшое изменение емкости катионного обмена с изменением размера частиц. Джонсон [14] недавно показал, что емкость катионного обмена некоторых монтмориллонитов изменяется в зависимости от размера частиц. Он пришел к выводу, что емкость катионного обмена полностью определяется нарушенными связями. Однако этот вывод не вытекает из данных, полученных Джонсоном.

Эффект растирания. Келли и Дженни [25] показали, что растирание глинистых, а также неглинистых минералов вызывает увеличение емкости катионного обмена (см. табл. 20). Опыты этих исследователей производились в покрытой каучуком шаровой мельнице с полированными агатовыми шарами. Растирание приводит к изменению размеров частиц, увеличению поверхности и числа нарушенных связей. Рентгенометрическое исследование измельченного материала показало, что диффракционные кольца расширяются, становятся более диффузными и полностью исчезают после длительного растирания, т. е. структура постепенно разрушается.

Таблица 20

Зависимость емкости катионного обмена (в мг-экв на 100 г) от растирания, по Келли и Дженни [25]

Минерал	100 меш	Растирание в течение 48 час.	Растирание в течение 72 час.	Растирание в течение 7 дней
Мусковит	10,5		76,0	
Бютит	3,0	62,0	72,5	
Каолинит	8,0	57,5	70,4	100,5
Монтмориллонит	126		238,0	

Недавно Лавс и Пейдж [26] наблюдали небольшое увеличение емкости катионного обмена каолинита после 96-часового растирания; по их мнению, в этот момент структура каолинита была

разрушена и развивалась новая структура пермутитового типа. Перкинс [27] показал, что для разрушения структуры каолинита и мусковита необходимо 48-часовое растирание.

Отношение к температуре. Согласно Келли [1], температурный эффект катионного обмена обычно невелик. Вигнер [28] отмечал небольшой отрицательный коэффициент, а многие другие исследователи нашли, что реакция обмена несколько ускоряется при повышении температуры. Согласно Чапмэну и Келли [30], растворимость некоторых составных частей увеличивается с увеличением температуры.

Изменение емкости катионного обмена монтмориллонита, насыщенного Ca^{++} , Na^{+} и Li^{+} , при нагревании до различных температур приведено в табл. 21.

Таблица 21

Влияние нагревания на емкость катионного обмена монтмориллонита и иллита, по Гофманну и Клемену [32]

Минерал	Температура нагревания, °C	Время просушивания, дни	$d(001)$, Å		Содержание воды ¹ сверх 35% H_2SO_4	Емкость катионного обмена мг-экв на 100 г
			сухая глина	влажная глина		
Са-монтмориллонит	105	2	10,2	20	33	93
	300	2	9,8	20	26	41
	390	14	9,6	9,6	16	12
	490	14	9,6	9,6	5,7	6,1
	700	2	9,6	9,6	4,7	2,6
Na-монтмориллонит	105	2	9,8	30	24	95
	300	2	9,8	30	22	90
	390	14	9,6	21	16	68
	490	14	9,6	9,6	10	39
	700	2	9,6	9,6	1,5	3,4
Li-монтмориллонит	20		10,2	30	14,7	98
	105	2	10,5	30	12,5	56
	125	2	10	10	10	31
	200	2	10	10	10	20
Иллит из Сароспатака, Венгрия	105	2				17
	300	2				14
	500	2				11
	700	2				9

¹ Пересчитано на сухой остаток после нагревания до 900°, .

Емкость обмена понижается при нагревании, но уменьшение не одинаково и зависит от присутствующего катиона. Так, Са-монтмориллонит показывает постепенное понижение емкости катионного обмена при нагревании до 300° (от 93 до 41 мг-экв на 100 г) и резкое падение (от 41 до 12 мг-экв) между 300 и 390°, т. е. в температурном интервале, в течение которого утрачивалось свойство внутреннего кристаллического разбухания. На-монтмориллонит, подобно кальциевой разновидности, показывает слабое падение емкости обмена выше 300° (от 95 до 90 мг-экв) и умеренное от 300 до 390°. Между 390 и 490° уменьшение составляет только 39 мг-экв, несмотря на то, что способность внутрикристаллического разбухания в этом температурном интервале утрачена. При 700°, когда происходит потеря гидроксильной воды решетки На-монтмориллонита, емкость обмена падает до 3,4 мг-экв. Для Li-монтмориллонита емкость обмена уменьшается до 56 мг-экв при нагревании до 105°, т. е. ниже температуры, при которой исчезает свойство разбухания (ниже 125°). Емкость обмена при 125° падает до 31 мг-экв на 100 г.

Данные Гофманна и Энделла [31], Гофманна и Клемена [32] показывают, что емкость катионного обмена монтмориллонита значительно уменьшается при нагревании до температуры, при которой исчезает свойство разбухания. Уменьшение больше для монтмориллонита, насыщенного Li^+ и Ca^{++} , и меньше, если он насыщен Na^+ . Полная потеря разбухания следует за уменьшением емкости обмена. Гофманн и Энделл [31] объясняют это следующим образом. При нагревании глины обмениваемые катионы стремятся проникнуть внутрь монтмориллонитовой решетки. Li^+ , имеющий небольшой размер, может легко входить в структуру, возможно в пустоты октаэдрического слоя. Следовательно, для перевода его в структуру нужна невысокая температура. Передвижение в решетке сопровождается потерей разбухания. Более крупный ион Na^+ входит в структуру с большей трудностью, и для его передвижения нужна более высокая температура. Поэтому постоянная величина емкости обмена и свойство разбухания На-монтмориллонита сохраняются до более высоких температур.

В случае неразбухающих глинистых минералов наблюдается постепенное уменьшение емкости катионного обмена с повышением температуры нагревания.

Условия, в которых протекают реакции обмена. Катионный обмен обычно происходит в водной обстановке, когда ионы обладают значительной растворимостью. Однако было показано, что глины могут принимать из водной суспензии ионы весьма нерастворимых веществ и устойчивых минералов путем реакций ионного поглощения. Повидимому, такого рода реакции происходят только в суспензиях высокой концентрации, т. е. в присутствии

относительно малых количеств воды. Действительно, эта особенность связана с естественной дезинтеграцией минералов, которая не всегда учитывается. Так, Брэдфилд [33] нашел, что насыщенные натрием глины способны принимать достаточное количество бария из бариевых сульфатов для насыщения около $1/5$ обменных позиций глины. Грехэм [34] показал, что H-глины извлекают кальций из анортита при помощи катионного обмена. Этот обмен был объяснен [35] следующим образом. Устойчивые минералы в водной суспензии находятся в равновесии с ничтожным количеством ионов, растворяющихся с их поверхности. Глины нарушают это равновесие путем сорбирования ионов. Если равновесие поддерживается, ионы должны переходить с поверхности устойчивого минерала в раствор.

Келли [36], Дженни и Оверстрит [37] высказали предположение, подтвержденное впоследствии Дженни, Оверстритом и Аерсом [38] (использовались редкие элементы), что ионный обмен происходит непосредственно между корнями растений и глинами без промежуточного растворения ионов. Катион перемещается от глины к растению взамен другого иона, который движется в обратном направлении. При этом ионы должны мигрировать по поверхности глинистого минерала от одного обменного участка к другому. Согласно Дженни [39], обмениваемые ионы находятся в состоянии непрерывного теплового возбуждения (агитации). Когда соседние зоны возбуждения (агитации) перекрываются, создается благоприятная обстановка для перехода (перескока) данного катиона с одного участка на другой при условии, что имеется другой ион того же заряда, одновременно перескакивающий в противоположном направлении. Возможно, непосредственный обмен имеет место между глинистыми минералами и неорганическими веществами, так же как и между глинистыми минералами и растениями.

Бусвелл и Дуденбостел [40] показали, что H-монтмориллонит вступает в реакцию с сухим газообразным NH_3 и образует NH_4 -монтмориллонит. Корнет [41] подтвердил этот факт и доказал, что некоторые из групп NH_3 впитываются между поверхностями базальной плоскости монтмориллонита. Применение сухого газообразного аммония в качестве удобрения основано на способности глинистых минералов сорбировать аммоний.

Согласно Мейджистаду и Бургессу [42], реакция катионного обмена может иметь место и в спирте.

Водородные глины. Павер и Маршалл [43], Шатерье и Пауль [44], Мукрье и др. [45] считают, что водородный монтмориллонит и водородный каолинит фактически являются водородно-алюминиевыми системами. По существу, невозможно приготовить глину, в которой все обмениваемые позиции заняты H^+ , так как

Al^{3+} перемещается из решетки в обмениваемые позиции до того, как полностью заканчивается насыщение ионами H^+ . Эти выводы, вероятно, применимы также и к другим глинистым минералам, в частности к минералам с разбухающей решеткой и к сепиолит-аттапульгит-пальгорскитовым минералам (в меньшей степени и к иллитовым и хлоритовым минералам, а также к каолиниту).

Павер и Маршалл [43] показали, что электролиз глин уносит не только мобильные катионы, хотя именно они преобладают в начальной стадии. Такие основные составные части, как железо и магний, часто оседают на аноде, в то время как кремневая кислота движется преимущественно к катоду. Глины, подвергшиеся электролизу и обработанные нейтральными солями, выделяют алюминий. Количество Al увеличивается с концентрацией соли до максимума, который приблизительно эквивалентен емкости обмена глины.

Мукрے с соавторами [46, 47] детально изучил изменения, которые происходят при повторной десатурации глинистых минералов и обработке их хлористым барием. У монтмориллонита, обедненного насыщенными компонентами (десатурированного) в несколько циклов и обработанного нейтральными солями, наблюдается уменьшение количества алюминия и количества водорода (более слабое), освобожденного обменом. После 4 циклов отношение водорода к освобожденному алюминию возрастает. Последующая обработка вызывает значительное понижение емкости катионного обмена в монтмориллоните. Это указывает на разложение, что подтверждается появлением растворимого кремнезема в начальной десатурации. У каолинита алюминий и водород были также переведены в раствор путем обработки нейтральными солями. Но здесь не наблюдалось понижения емкости катионного обмена и не было найдено растворимого кремнезема. Вероятно, в этом случае воздействие ограничивается алюминием, расположенным на внешней поверхности. Сепиолит-пальгорскитовые и вермикулитовые минералы должны вести себя подобно монтмориллониту, а иллиты и хлориты будут занимать промежуточное положение, но более близкое к каолиниту.

В неопубликованной работе Михельсона [48] высказывается предположение, что высушивание облегчает движение алюминия из позиций в решетке в обменные позиции. Если образец не высушен, количество такого движения относительно мало. Михельсон исследовал монтмориллонит, но его выводы применимы, вероятно, и к другим глинистым минералам.

Факт существования водородных глин в реальных водородно-алюминиевых системах имеет большое значение при исследованиях глин и почв. Недостаточное понимание этого приводит к ошибочным выводам. Например, были опубликованы данные о физических свойствах одноионных глин, приготовленных путем

обработки водородных глин различными катионами. Фактически во многих случаях при этом одноионные глины не были получены, и результаты следует связывать с наличием Al^{3+} , а не тех катионов, которыми глины обрабатывались. По этой же причине исключительно трудно изучать свойства известковых глин, так как карбонат не может быстро передвигаться без повреждения глинисто-минерального компонента и изменения его свойств.

Засорение катионно-обменных позиций. Как было справедливо указано, появление алюминия на обменных позициях уменьшает емкость катионного обмена монтмориллонитовых глин. Уменьшение емкости частично обусловлено повреждением монтмориллонитовой решетки, частично засорением обменных позиций алюминием. Дион [49] указал, что Fe_2O_3 или его гидратная форма уменьшают емкость катионного обмена глинистого минерала посредством засоряющего действия.

До некоторой степени подобный эффект может быть обусловлен органическими ионами. Хендрикс [50] считает, что большие плоские органические ионы, адсорбированные на базальной поверхности монтмориллонита, могут иметь размеры, достаточные для того, чтобы заполнить более чем одну обменную позицию. Тем самым они, повидимому, уменьшают емкость катионного обмена монтмориллонита. Органические молекулы, имеющие площадь более 80 \AA^2 и лежащие плоско, будут заполнять несколько обменных позиций.

Уменьшить реакцию обмена могут и другие факторы. Соединения серы формируются на адсорбирующей поверхности [51] глинистых минералов и уменьшают обмен. Изучение глинисто-минерального катализа показывает, что сернистые вещества, которые образуются на поверхности глинистого минерала и уменьшают сорпционную активность, затрудняют этот процесс.

Замещаемость обмениваемых катионов. Первые исследования катионного обмена показали, что при данных условиях различные катионы замещались по-разному и не имели одинаковой замещающей способности. Вей [4] пришел к выводу, что замещающая способность обычных ионов такова: $Na < K < Ca < Mg < NH_4$. Из этого следует, например, что в общем Ca^{++} будет более легко замещать Na^+ , чем $Na^+ - Ca^{++}$.

После изучения реакций катионного обмена выяснилось, что не существует единой универсальной серии замещаемости.

Характер замещаемости зависит от условий, в которых производится эксперимент, участвующих катионов и глинистого минерала. Гедройц [52] в 1922 г. предложил следующий ряд замещающей способности (основан на замещении Ca^{++} в 0,01 N растворе хлоридов): $Li < Na < K < Mg < Rb < NH_4 < Co < Al$. При за-

мещении Ba^{++} 0,1 N раствором при том же почвенном материале Гедройц нашел, что $Li < Na < NH_4 < K < Mg < Rb < Ca < Co < Al$.

Вопрос о катионной замещаемости является чрезвычайно важным. Было опубликовано большое количество исследований, посвященных этой проблеме. Катионная замещаемость еще недостаточно хорошо исследована, но известно, что она контролируется значительным числом факторов, которые мы и рассмотрим ниже.

Эффект концентрации. Келли и Кумминс [53] нашли, что замещение Ca^{++} и Mg^{++} ионами Na^+ в почвах Иоло, Калифорния, увеличивается с увеличением концентрации Na^+ в растворе. По данным Гедройца [52], замещение Ca^{++} и Mg^{++} ионами NH_4^+ в черноземных почвах увеличивается с увеличением концентрации NH_4^+ . Это вполне естественно, так как катионный обмен является стехиометрической реакцией и закон действующих масс должен здесь выполняться. Таким образом, увеличение концентрации замещающего катиона обуславливает его больший обмен.

Гедройц [52] на основании экспериментов определил, что увеличение замещения Ca^{++} и Mg^{++} ионами NH_4^+ , а также отношение Ca^{++} к Mg^{++} не было прямо пропорционально увеличению концентрации. Шахтшабель [54] доказал, что эффект концентрации зависит от вида замещающего катиона, валентности катиона, а также от других факторов.

Влияние концентрации очень сложно. Келли [1] говорит: «У катионных пар с одинаковой замещающей способностью и валентностью, как, например, K^+ и NH_4^+ или Ca^{++} и Ba^{++} , степень разбавления относительно слабо влияет на обмен, в то время как у катионов с различной замещающей способностью и различной валентностью, таких, как Na^+ и Ca^{++} или NH_4^+ и Ca^{++} , разбавление заметно воздействует на обмен. По мнению Келли, эти факты пока не могут быть удовлетворительно объяснены.

Заселение обменных позиций. Дженни и Айерс [55], а позже Викалдер [56] показали, что легкость отдачи иона зависит не только от природы самого иона, но также от добавочных ионов, составляющих оставшуюся часть обменных позиций, и от степени, до которой замещающий ион насыщает обменные места. Чем меньше количество обменного кальция на глинистом минерале, тем труднее отдается калий. С другой стороны, натрий отдается более легко с уменьшением степени насыщения натриевыми ионами. Катионная замещаемость у магния и калия зависит от степени насыщения в меньшей мере, чем у кальция и натрия.

Природа аниона в замещающем растворе. По мнению многих исследователей, замещаемость данного иона изменяется в зависимости от природы присутствующего аниона. Так, Незнайко [57] доказал значительное изменение замещаемости Na^+ в монтморил-

лоните ионами Ca^{++} в зависимости от того, был ли использован при этом гидрат кальция или сульфат кальция. Маршалл [6] отметил, что смкость катионного обмена значительно изменяется при выщелачивании данного иона различными нейтральными солями. Вопрос о влиянии анионов усложняется, так как глина с растворимыми анионами может образовать «основные» соли, например глина — $(\text{ZnOH})^+$ [58]. Кроме того, при относительно высоких концентрациях анионов возможны реакции с глинистым минералом, изменяющие его структуру и образующие новые соединения.

Природа иона. Чем выше валентность иона, тем больше его замещающая способность при прочих равных условиях и с тем большей трудностью он вытесняется, если уже находится на глине. Водород представляет исключение, так как в большинстве случаев он ведет себя подобно двухвалентному и трехвалентному иону.

Келли [1] доказал, что при одной и той же валентности замещающая способность качественно увеличивается с увеличением атомного номера иона.

Кроме того, у ионов с одинаковой валентностью замещающая способность увеличивается с увеличением размеров иона, т. е. более мелкие ионы удерживаются менее прочно, чем большие ионы. Исключение составляют те ионы, размер которых почти точно соответствует размеру пустот в базальном кислородном листе слоистых глинистых минералов.

Диаметр иона калия (Пейдж и Бавер [59]), равный 2,66 Å, сходен с диаметром пустот в кислородном листе, так что калиевый ион может легко помещаться в одну из этих пустот. В связи с этим калиевый ион сравнительно трудно замещается.

Вигнер и Дженни [60] полагали, что размер гидратированного иона контролирует замещаемость лучше, чем размер негидратированного иона. Согласно Вигнеру [61], наименее гидратированные ионы одинаковой валентности имеют наибольшую энергию замещения. Они труднее замещаются, если уже находятся на глине. Так, литий, хотя и является маленьким ионом, гидратируется значительно сильнее. В связи с этим он имеет в гидратированном состоянии очень большие размеры. Низкая замещающая способность Li^+ и его легкая замещаемость говорят о важном значении его больших размеров в гидратированном состоянии.

Размеры вычисленной гидратации различных ионов зависят от основания, взятого для сравнения. Величины гидратации, полученные различными исследователями, приведены в табл. 22. Они демонстрируют порядок величины гидратации для обычных ионов.

Понимание природы гидратации адсорбированных ионов в системах глина — вода в настоящее время является предметом

Таблица 22

Размеры ионов и гидратированных ионов

Ион	Ионные радиусы, Å				Гидратация, моли H ₂ O				
	не гидратированные		гидратированные		5	6	7	8	9
	1	2	3	4					
Li	0,68	0,78	10,03	7,3	12,6	10	15	11—13	13—14
Na	0,98	0,98	7,90	5,6	8,4	5	8	9—11	8—9
K	1,33	1,33	5,32	3,8	4,0	1	4	5—6	5
NH ₄	1,43	5,37	4,4	2—3	
Rb	1,49	5,09	3,6	0,5			
Cs	1,65	5,05	3,6	0,2			
Mg	0,89	0,78	10,8	13,3	33	21	20—23	
Ca	1,17	1,06	9,6	10,0	22	22	19—22	
Sr	1,34	1,27	9,6	8,2	21			
Ba	1,49	1,43	8,8	4,1	17	14	18—20	
Al	0,79	0,57	57			
La	1,30	1,22	30,5			

1—Zachariassen W. H., *Z. Krist.*, **80**, 137 (1931).

2—Goldschmidt V. M., *Norske. Videnskaps-Akad. Oslo, Skrifter. Mat.-Naturv. Klasse*, **7**, **8** (1926, 1927).

3—Jenny H., *J. Phys. Chem.*, **36**, 2217—2258 (1935).

4 и 5—Pallman H., *Bodenk. und Forsch.*, **6**, 21 (1938).

6—Remy H., *Z. Phys. Chem. A.*, **39**, 467 (1915).

7—Brintziner H., Ratanavat C., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **222**, 119 (1935).

8—Bourion F., Ronyer E., Hun O., *Compt. rend.*, **204**, 1420 (1937).

9—Baborovski J., Velisch J., Wagner A., *J. Chem. Phys.*, **25**, 452—482 (1928).

большой дискуссии. Вигнер и Дженни [60], позже Альтен и Курмис [62] доказали, что все обычные катионы являются гидратированными и гидратация важна в обменных реакциях. Данные основаны на исследованиях, выполненных главным образом в спирте. Спирт, в котором ионы не будут гидратироваться, представляет обычную лиотропную серию замещения так, что ионы удерживаются в порядке их истинных ионных размеров, а не в порядке их гидратированных размеров.

Бернал и Фовлер [63] несколько лет назад представили данные, на основании которых гидратация некоторых катионов была подвергнута сомнению. Бер и Тендерлу [64] перечислили трудности, которые возникают, если свойства глин объяснять характером катионной гидратации. Бавер [65] суммировал экспериментальные данные о разбухании и теплоте увлажнения почвенных коллоидов, которые плохо согласуются с катионной гидратацией. Недавно Хендрикс с соавторами [66] на основании тщательного изучения обезвоживания доказал, что Na⁺, H⁺ и K⁺ и трехвалентные ионы не являются гидратированными, когда они адсорбируются

ваны глинистыми минералами. По их данным, Ca^{++} и Mg^{++} гидратированы до $6\text{H}_2\text{O}$, а Li^+ гидратирован до $3\text{H}_2\text{O}$. Это прямо противоположно выводам тех сторонников гидратационной концепции, которые рассматривают Li^+ и Na^+ как наиболее высоко гидратированные ионы.

Согласно Беру и Тендерлу [64], замещаемость связана с поляризацией иона; с увеличением поляризации соответственно увеличивается трудность обмена. Таким образом, сильно полярные ионы удерживаются ближе к адсорбирующей поверхности. Поляризация увеличивается с увеличением валентности и уменьшается с уменьшением размера иона.

Эффект нагревания. Работа Гофманна и Энделла [31] показала, что нагревание до умеренной температуры не только уменьшает емкость катионного обмена, но и изменяет относительную замещаемость катионов (см. стр. 174). Например, для монтмориллонита нагревание до 125° приводит к фиксации Li^+ в необмениваемой форме и не влияет на замещаемость Na^+ , тогда как при обычной температуре Li^+ более легко замещается, чем Na^+ . Обязательная и превосходная работа Маршалла с соавторами [67] по разработке и применению глинистых мембран в качестве электродов для измерения ионной активности также показала, что ионная замещаемость изменяется с возрастанием температуры. Относительные количества катионов, способных к замещению, изменяются, если глинистая фракция суглинистой почвы нагрета до 100° (Андрюс и Малдонадо [68]). Относительные количества K^+ , Ca^{++} и H^+ , способных к замещению, уменьшаются при нагревании, тогда как Na^+ и Mg^{++} увеличиваются.

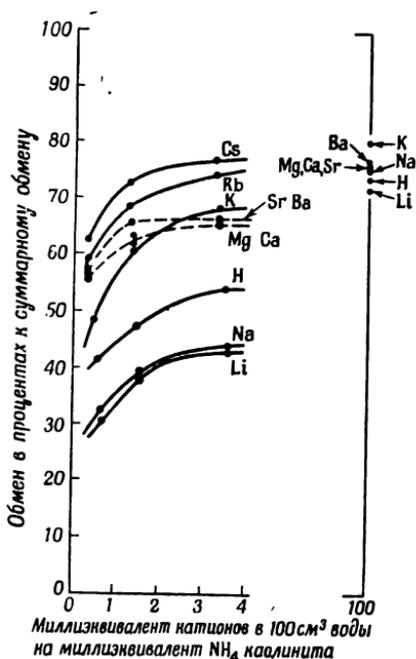
Повидимому, изменение в замещаемости катионов при нагревании должно быть относительно большим для минералов с разбухающей решеткой, чем для минералов, в которых емкость в значительной степени обусловливается нарушенными связями. В первом случае большинство адсорбированных катионов удерживается между базальными слоями и изменение в замещаемости, вероятно, в значительной степени зависит от этих ионов. При более высоких температурах, когда между базальными слоями мало или вовсе нет воды, кроме сорбированных катионов, главными факторами, определяющими замещаемость, являются размер иона и его геометрическая подгонка к структуре кислородных слоев.

Природа глинистого минерала. Прежние исследователи почв предполагали, что замещаемость различных катионов зависит от природы адсорбированных комплексов. Работы Ярусова [69], Бера и Тендерлу [64], Гизекинга и Дженини [70] показали, что это отчасти верно. Тщательное исследование, выполненное Шахтшабелем [54] на чистом каолините, мусковите и монтмориллоните, ясно показало, что нет общего ряда замещений, характерного для

всех глинистых минералов; имеются лишь отдельные ряды замещений для различных глинистых минералов.

Замещаемость NH_4 из каолинита, монтмориллонита и мусковита различными катионами при различных концентрациях видно на фиг. 51—53, взятых из работы Шахтшабеля. Эти данные показывают, например, что: 1) для NH_4 -монтмориллонита способность H^+ и K^+ к обмену приблизительно одинакова; 2) все одно-

валентные катионы, за исключением Rb^+ и Cs^+ , более способны к обмену; 3) двухвалентные ионы и все трехвалентные ионы имеют почти одинаковую замещаемость. Для NH_4 -каолинита обменная способность катионов такая же, как и для NH_4 -монтмориллонита. Однако NH_4 более слабо удерживается каолинитом. Для NH_4 -мусковита H^+ и K^+ удерживаются слабее, чем двухвалентные катионы, а NH_4 удерживается более слабо, чем в каолините. Если смесь монтмориллонита и мусковита обработана смесью щавелевокислых кальция и аммония, то слюда адсорбирует значительно больше NH_4 , а монтмориллонит — Ca^{++} . Таким образом, монтмориллонит в противоположность мусковиту будет поглощать преимущественно Ca^{++} , конкурирующий с эквивалентной концентрацией K^+ . Шахтшабель [54] использовал эту особенность для опре-



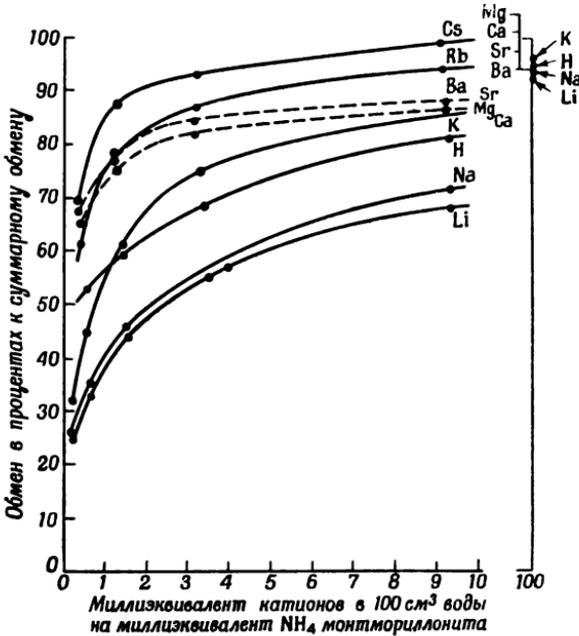
Фиг. 51. NH_4 -каолинит; ионный обмен со щелочными и щелочноземельными хлоридами (по Шахтшабелю [54]).

деления относительного содержания в почве монтмориллонита и слюдоподобных глинистых минералов.

Хендрикс и Александер [71], изучая относительное поглощение Ce^{3+} и H^+ монтмориллонитом и иллитом, нашли, что иллиты преимущественно поглощают H^+ , а монтмориллониты — Ce^{3+} . Они используют это различие для определения количества монтмориллонита, присутствующего в смеси этих двух минералов.

По мнению Баршада [72], исследовавшего характер катионного обмена вермикулита, процесс обмена между Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} и K^+ обратим, а между K^+ , NH_4 , Rb^+ и Cs^+ обратим не полностью,

Эти последние ионы стремятся зафиксировать свое положение и перейти в незамещаемое состояние. Валькер и Мильн [73] также исследовали замещаемость обмениваемых катионов вермикулитов и получили сходные результаты. Они показали, что K^+ и NH_4^+ замещают Mg^{++} с трудом, тогда как Mg^{++} охотно замещается Li^+ и Na^+ . Однако Li - или Na -вермикулиты свободно теряют эти ионы



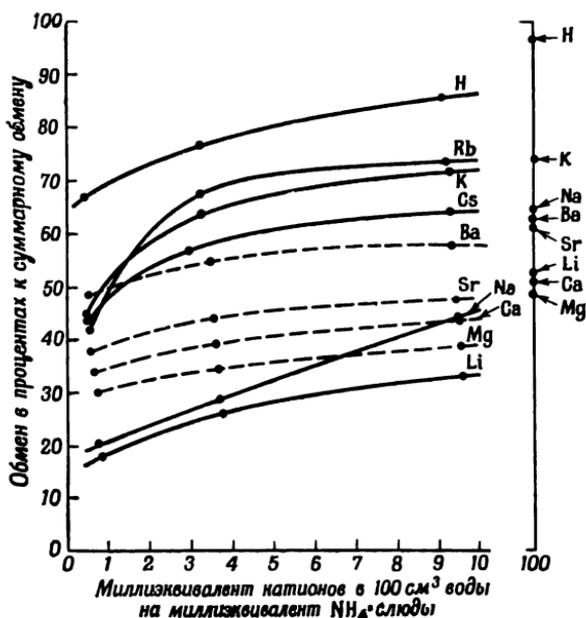
Фиг. 52. NH_4 -монтмориллонит; ионный обмен со щелочными и щелочноземельными хлоридами (по Шахтшабелю [54]).

при замещении их на K^+ или NH_4^+ . Любое различие в замещаемости между вермикулитом и монтмориллонитом представляет существенный интерес, так как единственное различие между этими минералами заключается, по видимому, в разных размерах слоев по кристаллографическим направлениям a и b .

Аллавей [74] исследовал замещаемость Ca^{++} в различных глинистых минералах. Он определял значение таких минералов для жизнедеятельности растений. Был установлен следующий ряд: торф > каолинит > иллит > монтмориллонит, значение для растений в котором увеличивается с увеличением насыщения ионами Ca^{++} .

Работа Маршалла [5] по ионизации катионов, поглощенных глинистыми минералами, также показала различие в относитель-

ной катионной замещаемости для различных глинистых минералов (см. стр. 167—170). Более высокая степень ионизации значительно облегчает замещаемость.



Фиг. 53. NH_4 -мусковит; ионный обмен со щелочными и щелочноземельными хлоридами (по Шахтшабелю [54]).

Фиксация катионов. Почвоведом хорошо известно, что некоторые катионы могут быть сорбированы глинистыми минералами в необмениваемом или трудно обмениваемом состоянии. Калий является самым обычным катионом, который «фиксирован» в значительной степени и лучше всего изучен. Вуд и Де Турк [75], Брэй и Де Турк [76], Станфорд [77] и другие показали, что иллит фиксирует калий. Главная масса K^+ , фиксированного в почвах, вероятно, связана с действием этого глинистого минерала. Фиксация калия часто сопровождается образованием слюды (Фольк [78]). При фиксации в иллите K^+ располагается между базальными поверхностями минерала. Многие иллиты, особенно в почвах, которые подвергались выщелачиванию, деградированы, т. е. недостаточность калия в выщелоченном иллите вызывает удаление некоторых ионов K^+ из позиций между слоями. При добавлении калия к таким материалам K^+ опять переходит в эти нормальные позиции. В естественных почвенных условиях фиксация заканчивается через месяц после его введения как удобрения. Викландер [79] показал, что величина фиксации в материале

лах иллитового типа изменяется в зависимости от уже адсорбированных катионов. Так, фиксация относительно более высока для материалов, насыщенных Ca^{++} и Na^+ , и низка для иллитов, насыщенных H^+ и NH_4^+ . Присутствие H^+ , Fe^{3+} и Al^{3+} мешает фиксации K^+ в иллите; высушивание образца приводит к увеличению фиксации калия (Станфорд [77]).

Согласно Ренею и Гуверу [80] и др., способность монтмориллонита к фиксации калия меньше, чем иллита. Другие исследователи, особенно Станфорд [77], констатировали, что K^+ фиксируется в монтмориллоните только в том случае, если материал высушен. Баршад [72] показал, что вермикулит может фиксировать некоторое количество калия. Фиксация K^+ для всех случаев будет иметь место на базальных плоскостях между единичными слоями.

Каолинит фактически не способен к фиксации K^+ ни во влажном состоянии, ни после высушивания. Иоффе и Левине [81] сообщали о фиксации K^+ очень тонко измельченным каолинитом, но измельчение в данном случае могло привести к нарушению каолинитовой структуры.

Брэй и Де Турк [76] и Вуд и Де Турк [75], работавшие с иллитовыми почвами прерий, показали, что K^+ может удерживаться в почвах при различных степенях замещаемости и пригодности для растений. Некоторые иллиты с фактически необмениваемыми ионами K^+ пригодны для жизни растений. Согласно этим авторам, в таких почвах существует равновесие между обмениваемым и необмениваемым калием.

NH_4^+ по своим ионообменным свойствам очень сходен с K^+ . Чаминате [82], Пейдж и Бавер [83], Станфорд и Пирре [84] продемонстрировали фиксацию NH_4^+ глинами в трудно обмениваемой форме. Станфорд и Пирре считают, что ион аммония и ион калия фиксируются в почвах одинаковым способом.

По мнению Баршада [72], вермикулит может фиксировать, по крайней мере, часть адсорбированного Rb^+ или Cs^+ . Это не было проверено экспериментально, но, повидимому, Mg^{++} при определенных условиях мог бы фиксироваться «деградированным хлоритом» таким же способом, как K^+ — «деградированным иллитом».

Эксперименты Кайер, Энэн и Меринга [85] по синтезу показывают, что Mg^{++} может фиксироваться монтмориллонитом с образованием структуры хлоритового типа при соблюдении определенных условий концентрации Mg^{++} .

Фиксация магния и калия является весьма важным фактором в диагенетических процессах современного накопления осадков (см. стр. 408—409).

Теория катионного обмена. Были сделаны многочисленные попытки количественно, в виде уравнений, выразить данные катион-

ного обмена. В работах Келли [1], Маршалла [6] и Ду Ритца [86] критически рассматриваются существующие теории катионного обмена. Вигнер и Дженни [60], Фагелер и Вольтерсдорф [87] вывели эмпирические уравнения на основании адсорпционных изотерм. В основе выведенных ими уравнений лежит адсорпционное уравнение Фрейндлиха [88].

На основании более или менее точных данных термодинамических анализов Керр [89], Ванселов [90] и Ротмунд и Корнфельд [91] вывели различные уравнения действующих масс. Келли [1], занимавшийся этим вопросом, не согласен с некоторыми замечаниями Дэвиса [92] относительно этих уравнений. Гапон [93] и Дженни [39] вывели уравнение, основанное на кинетических данных. Дэвис [94] недавно попытался несколько улучшить уравнение Дженни.

Как показал Келли [1], ни одно из этих уравнений не является вполне удовлетворительным. Они не могут быть универсально применены из-за большого числа переменных, зависящих от природы глинистого минерала, природы иона, концентрации иона, концентрации глины и т. п. Применение любого из этих уравнений требует дополнительных условий, таких, как использовались сходных обменных материалов, определенной области концентрации и, возможно, некоторых других.

Определение емкости катионного обмена и обменяемости катионов. Из предыдущего обсуждения факторов, контролирующих катионный обмен в глинистых минералах, ясно, что точное определение емкости катионного обмена и обменяемости катионов является очень трудной задачей. Было предложено много методов и затрачено громадное количество времени на решение этой проблемы. Келли [1], Пич и др. [95, 96] детально рассмотрели различные методы и указали их недостатки.

Определение емкости катионного обмена является сложной задачей, и здесь нельзя требовать высокой степени точности. Измерения производятся главным образом путем насыщения глины ионами NH_4^+ или Ba^{++} , и определяемые количества устанавливаются при pH 7. Если в воде отсутствуют или слабо растворимые соли, такое определение для глинистого минерала, который сам по себе умеренно растворим, произвести легко. Однако даже для таких материалов, в которых глинистый минерал представлен деградированным иллитом или хлоритом, часто трудно отделить ионы, способные к обмену, от ионов, не способных к обмену. Присутствие Al^{3+} в кислых глинах или Fe^{3+} в железистых частично засоряет обменные позиции, что затрудняет определение. Особенно сложно определение для относительно слабо растворимых глинистых материалов, таких, как высоко-

магнезиальные монтмориллониты и палыгорскиты. Точный анализ может быть выполнен только квалифицированным аналитиком.

Определение состава обмениваемых катионов является также очень трудной задачей. Необходимо произвести полное замещение всех обмениваемых катионов другими, не присутствующими в образце, проанализировать полученный раствор, найти поправку на катионы, которые входят в раствор из каких-либо растворимых веществ или некоторых нерастворимых материалов в результате их разложения. Задача особенно трудна для глинистых минералов относительно высокой растворимости, для кислых глин и для материалов с высоким содержанием растворимых или умеренно растворимых солей. Применение фламфотометра для анализа ионов в замещающем растворе дало удовлетворительные результаты, в частности при установлении некоторых щелочных ионов и кальция, требуя для определения очень короткое время.

АНИОННЫЙ ОБМЕН

Мэттсон [97], Равикович [98], Скарзет [99], Тэт [100] и многие другие [101, 27] показали, что минералы, составляющие большинство почвенных глин, обнаруживают реакции анионного обмена. Исследование анионного обмена в глинистых материалах в значительной мере связано с изучением адсорпции фосфатов глинами.

Исследовать реакции анионного обмена в почвах очень трудно прежде всего благодаря разложению глинистого минерала в ходе реакции. Например, при адсорпции фосфата каолинитом может происходить либо адсорпция, или замещение ионов ОН в решетке каолинита фосфатными ионами, либо реакция между фосфатом и алюминием, появляющимся при разрушении каолинитовой решетки.

Существуют следующие типы анионного обмена в глинистых минералах.

1. Замещение ионов ОН, как это предполагалось многими авторами для фосфатной адсорпции у каолинита. Бусвелл и Дуденбостел [40] на основании анализа инфракрасного поглощения доказали возможность такого рода замещения. Недавно Мак-Алиффе с соавторами [102], используя гидроксилы, насыщенные дейтерием, доказали, что ионы ОН, находящиеся на поверхностях глинистого минерала, могут вступать в обменные реакции.

Данные Диккман и Брэя [103] подтверждают возможность замещения в каолините гидроксидов фтором. По мнению этих авторов, освобождение гидроксидов вызывает заметное увеличение щелочности суспензий. Ионы ОН и фтора имеют

приблизительно одинаковые размеры, и обмен между ними не влечет за собой перестройки решетки. В случае обмена, обусловленного замещением ионов ОН, продолжительность реакции зависит от доступности ионов ОН. Полному замещению мешает тот факт, что большинство ионов ОН находится внутри решетки и поэтому недоступно.

2. Хендрикс [104] предполагал, что важным фактором в анионном обмене является геометрия аниона по отношению к геометрии структурных единиц глинистого минерала. Такие анионы, как фосфат, арсенат, борат и др., которые имеют сходные с кремнекислородными тетраэдрами размеры и геометрию, могут быть адсорбированы путем прикрепления к краям слоев кремнекислородных тетраэдров. Сульфат, хлорид, нитрат и другие анионы благодаря особенностям своей формы не могут так адсорбироваться.

Анионный обмен в случае обоих типов, перечисленных выше, будет иметь место вокруг краев глинистых минералов. В противоположность катионному обмену, по существу, не наблюдается анионного обмена на поверхности базальной плоскости того или иного глинистого минерала. В случае глинистых минералов, подобных каолиниту, в котором катионный обмен обусловлен нарушенными связями, емкости катионного и рассмотренных выше типов анионного обмена должны быть равны (Диан и Рубинс [101]). Для монтмориллонита и вермикулита, в которых катионный обмен обусловлен главным образом замещениями в решетке, анионная емкость составляет лишь небольшую часть емкости катионного обмена. В случае иллита, хлорита и сепиолит-пальгорскитовых минералов емкость анионного обмена несколько меньше емкости катионного обмена.

Диан и Рубинс [101] показали, что емкость анионного обмена глинистого минерала сассафрасских почв пропорциональна площади поверхности и зависит, по видимому, от степени окристаллизованности глинистого минерала. Так, наблюдаются различия в емкости анионного обмена между хорошо и плохо окристаллизованными каолинитами. В последнем вследствие несовершенства в наложении алюмо-кремнекислородных слоев значительно большее количество ионов ОН будет пригодно для анионного обмена.

Шофильд [105, 106] высказал предположение о возможности существования третьего типа анионного обмена. Согласно Шофильду, глинистые минералы на поверхности базальной плоскости, кроме рассмотренных выше катионообменных позиций, могут иметь анионообменные позиции. Такие активные анионообменные позиции будут создавать несбалансированные заряды внутри решетки, т. е. избыток алюминия в октаэдрических позициях. Механизм подобного анионного обмена не ясен, так как положительная и отрицательная недостаточность зарядов стремятся сбалан-

сировать друг друга, если они не повторяются через значительные расстояния. Таким образом, будет существовать либо положительная, либо отрицательная недостаточность зарядов. Шофильд указал, что в кислых растворах глины могут впитывать одновременно и калиевый и хлоридный ионы при сильном преобладании первого. При этом и K^+ и Cl^- являются обменными для других катионов и анионов. Маттсон [107], основываясь на экспериментальных данных, говорил о ясной отрицательной адсорпции хлорида или сульфата. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие исследования.

Изучение анионного обмена усложняется тем, что какой-либо свободный или обмениваемый ион железа, алюминия или щелочных земель, присутствующий в глине, может образовать нерастворимые соли с анионами. Очень трудно отличить эффект, производимый такими реакциями, от эффекта, который может быть обусловлен реакцией с глинистыми минералами.

Фиксация фосфата. Исследователи давно заметили, что некоторые фосфаты, добавленные в почвы в виде удобрений, часто превращаются в нерастворимую форму и фиксируются в почве. Такая фиксация может приводить к образованию нерастворимых солей железа, алюминия или щелочных земель. Образование фосфатов алюминия и железа объясняет в какой-то степени результаты экспериментов по фиксации фосфата в почве, выполненных при низком рН, а образование фосфатов щелочных земель — при высоком рН.

Блэк [108], Мерфи [109], Скарзет [99] и Стоут [110] показали, что фиксация фосфата также осуществляется глинистыми минералами. Это объясняет фиксацию фосфатов в почти нейтральной среде. Фиксационная способность различных глинистых минералов относительно низка. Каолинит и, вероятно, галлуазит обладают наибольшей способностью к фиксации фосфата (Мерфи [109]). Данные Стиле [111] показывают, что при рН 7 фосфат удерживается в монтмориллонитовой почве в количестве около 0,03 ммол на грамм, в каолинитовой — 0,07 ммол на грамм. Другие глинистые минералы, вероятно, удерживают фосфат приблизительно в тех же количествах, что и монтмориллониты.

В случае каолинита фиксация фосфата возрастает с уменьшением размеров частиц. Стоут [110] показал, что фиксация сильно увеличивается в тонко измельченном каолините, имеющем несколько нарушенную структуру.

Фиксация фосфата в глинистых минералах осуществляется, повидимому, путем поглощения фосфатного иона, связанного с фиксированной частью, которая была адсорбирована в относительно недоступных позициях в структуре глинистого минерала.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kelley W. P., Cation exchange in soils, Reinhold, New York, 1948.
2. Thompson H. S., On the absorbent power of soils, *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, **11**, 68—74 (1850).
3. Way J. F., On the power of soils to absorb manure *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, **11**, 313—379 (1850).
4. Way J. F., On the power of soils to absorb manure, *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, **13**, 123—143 (1852).
5. Forschamer G., reference in Wiklander, studies on ionic exchange, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden*, **14**, 1—171 (1946).
6. Marshall C. E., The colloid chemistry of the silicate minerals Acad. Press, New York (1949).
7. Marshall C. E., Krinbill C. A., The clays as colloidal electrolytes, *J. Phys. Chem.*, **46**, 1077—1090 (1942).
8. Mukherjee J. N., Mitra R. P., Some aspects of the electrochemistry of the clays, *J. Colloid Sci.*, **1**, 141—159 (1946).
9. Mitra R. P., Electrochemical aspects of ion exchanges in clays, bentonites and clay minerals, *Indian Soc. Soil Sci. Bull.* **4**, 41—61 (1942).
10. Mukherjee J. N., Mitra R. P., Mitra D. K., Electrochemical properties of clay minerals and the differentiation of hydrogen clays and bentonites by electrochemical methods, I, *J. Phys. Chem.*, **47**, 543—549 (1943).
11. Mitra R. P., Bagchi S. N., Ray S. P., Electrochemical properties of clay minerals and the differentiation of hydrogen clays and bentonites by electrochemical methods, II, *J. Phys. Chem.*, **47**, 549—553 (1943).
12. Malquori A., Behavior of humus in clay-bearing soils, II, Base exchange capacity of organic substances, *Ann. Chim. Applicata*, **23**, 111—126 (1944).
13. Francis M. Sur la matière organique dans les argiles, *Verre Silicates Ind.*, **14**, 155—158 (1949).
14. Johnson A. L., Surface area and its effect on exchange capacity of montmorillonite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 210—213 (1949).
15. Edelman C. H., Favejee J. C. L., On the crystal structure of montmorillonite and halloysite, *Z. Krist.*, **102**, 417—431 (1940).
16. McConnell D., The crystal chemistry of montmorillonite, *Am. Min.*, **35**, 166—172 (1950).
17. Brown G., A further investigation of montmorillonite, *Min. Soc. Gr. Britain, Clay Min. Bull.* **4**, 109—111 (1950).
18. McLean E. O., Marshall C. E., Reciprocal effects of calcium and potassium as shown by their cationic activities in montmorillonite, *Soil Sci. Am. Proc.*, **13**, 179—182 (1948).
19. Marshall C. E., The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, **1**, 71—82 (1950).
20. Chatterjee B., Marshall C. E., Studies in the ionization of Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} clays, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **54**, 671—681 (1950).

21. Harmon C. G., Fraulini F., Properties of kaolinite as a function of its particle size, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 252—258 (1940).
22. Grim R. E., Bray R. H., The mineral constitution of various ceramic clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 307—315 (1936).
23. Hauser E., Reed C. E., Studies in thixotropy, II, The thixotropic behavior and structure of bentonite, *J. Phys. Chem.*, **41**, 911—934 (1937).
24. Caldwell O. G., Marshall C. E., A study of some chemical and physical properties of the clay minerals nontronite attapulgite and saponite, *Missouri Agr. Expt. Stat. Research Bull.* 354 (1942).
25. Kelley W. P., Jenny H., The relation of crystal structure to base-exchange and its meaning on base-exchange in soils, *Soil Sci.*, **41**, 367—382 (1936).
26. Laws W. D., Page J. B., Changes produced in kaolinite by dry grinding, *Soil Sci.*, **62**, 319—336 (1946).
27. Perkins A. T., Kaolin and treated kaolins and their reactions, *Soil Sci.*, **65**, 185—192 (1948).
28. Wiegner G., Zum Basenaustausch in der Ackererde, *J. Landw.*, **60**, 11—150 (1912).
29. Kelley W. P., Brown S. M., Replaceable bases in soils, *Calif. Agr. Expt. Stat. Tech. Paper* 15 (1924).
30. Chapman H. D., Kelley W. P., The determination of the replaceable bases and the base-exchange capacity of soils, *Soil. Sci.*, **30**, 391—406 (1930).
31. Hofmann U., Endell J., Die Abhängigkeit des Kationenaustausches und der Quellung bei Montmorillonit von der Vererhitzung, *Ver. Deut. Chem. Beihefte*, **35**, 10 (1939).
32. Hofmann U., Klemen R., Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung, *Z. Anorg. Chem.*, **262**, 95—99 (1950).
33. Bradfield R., The concentration of cations in clay soils, *J. Phys. Chem.*, **36**, 340—347 (1932).
34. Graham E. R., Calcium transfer from mineral to plant through colloidal clay, *Soil Sci.*, **51**, 65—71 (1941).
35. Gieseking J., The clay minerals in soils, *Advances in Agron.*, **1**, 159—204 (1949).
36. Kelley W. P., A general discussion of the chemical and physical properties of alkali soils, *Proc. 1st Intern. Congr. Soil Sci.*, **4**, 483—489 (1927).
37. Jenny H., Overstreet R., Cation interchange between plant roots and soil colloids, *Soil Sci.*, **47**, 257—272 (1939).
38. Jenny H., Overstreet R., Ayers A. D., Contact depletion of barley roots as revealed by radioactive indicators, *Soil Sci.*, **48**, 9—24 (1939).
39. Jenny H., Simple kinetic theory of ionic exchange: Ions of equal valency, *J. Phys. Chem.*, **40**, 501—517 (1936).
40. Buswell A. M., Dudenbostel B. F., Spectroscopic studies of base-exchange materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2554—2559 (1941).
41. Cornet I., Sorption of NH₃ on Montmorillonite clay, *J. Chem. Phys.*, **11**, 217—226 (1943).

42. Magistad O. C., Burgess P. S., The use of alcoholic salt solutions for the determination of replaceable bases in calcareous soils, *Ariz. Agr. Expt. Stat. Tech. Bull.* 20 (1928).
43. Paver H., Marshall C. E., The role of alumina in the reactions of clays, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 53, 750—760 (1934).
44. Chatterjee B., Paul M., Interaction between hydrogen clays and neutral salts, *Indian J. Agr. Sci.*, 12, 113—120 (1942).
45. Mukherjee J. N., Chatterjee B., Goswami P. C., Limiting exchange of aluminum ions from hydrogen clays on the addition of neutral salts, *J. Indian Chem. Soc.*, 19, 40—407 (1942).
46. Mukherjee J. N., Chatterjee B., Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{+++} ions from hydrogen clays by neutral salts, *Nature*, 155, 268—269 (1945).
47. Mukherjee J. N., Chatterjee B., Ray A., Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{+++} ions from pure clay minerals on repeated soil treatment and desaturation, *J. Colloid Sci.*, 3, 437—446 (1946).
48. Michelson G., личное сообщение.
49. Dion H. G., Iron oxide removal from clays and its influence on base-exchange properties and X-ray diffraction patterns of the clays, *Soil Sci.*, 58, 411—424 (1944).
50. Hendricks S. B., Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence on adsorption due to van der Waals forces, *J. Phys. Chem.*, 45, 65—81 (1944).
51. Davidson R. C., Cracking sulphur stocks with natural catalysts, *Petroleum Refiner*, September (1947).
52. Гедройц К. К., О поглотительной способности почв, НКЗ, Петроград (1922). Цитируется по английскому переводу С. Ваксмана, опубликованному в 1922 г. Министерством земледелия США.
53. Kelley W. P., Cummins A. B., Chemical effects of salts on soils, *Soil Sci.*, 11, 139—159 (1921).
54. Schachtschabel P., Untersuchungen über die Sorption der Tonminerale und organischen Bodenkolloide und die Bestimmung des Anteils dieser Kolloide an der Sorption in Boden, *Kolloid-Beihefte*, 51, 199—1276 (1940).
55. Jenny H., Ayers A. D., The influence of the degree of saturation of soil colloids on the nutrient intake by roots, *Soil Sci.*, 48, 443—459 (1939).
56. Wiklander L., Studies of ionic exchange with special reference to the conditions in soils, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden*, 14 (1946).
57. Незнайко М., личное сообщение.
58. Jenny H., Engabaly M. M., Cation and anion interchange with zinc montmorillonite clays, *J. Phys. Chem.*, 47, 399—410 (1943).
59. Page J. B., Baver L. D., Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 4, 150—155 (1939).
60. Wiegner G., Jenny H., Ueber Basenaustausch an Permutiten, *Kolloid.-Z.*, 43, 268—272 (1927).
61. Wiegner G., Ionenumtausch und Struktur, *Trans. Intern. Congr. Soil Sci. 3rd Congr., Oxford*, 3, 5—28 (1935).

62. Alten F., Kurmics B., Handbuch der Bodenlehre, 8, Springer, Berlin, 1931.
63. Bernal J. D., Fowler R. H., A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions, *J. Chem. Phys.*, 1, 515—548 (1933).
64. Bar A. L., Tenderloo H. J., Ueber die Doppelschicht der Tonkolloide, *Kolloid-Beihefte*, 44, 97—124 (1936).
65. Baver L. D., Soil physics, Wiley, New York, 1940.
66. Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T., Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various ions, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1457—1464 (1940).
67. Marshall C. E. and oths., The electrical properties of mineral membranes, *J. Am. Chem. Soc.*, *J. Phys. Chem.* (1941 and fol.).
68. Andrews J. S., Maldonado J. F., Effect of temperature on the base-exchange capacity of clays, *J. Agr. Univ. Puerto Rico*, 24, 133—142 (1940).
69. Jarusov S. S., Mobility of exchangeable cations in the soil, *Soil Sci.*, 43, 285—303 (1937).
70. Gieseking J. E., Jenny H., Behavior of polyvalent cations in base-exchange, *Soil Sci.*, 42, 273—280 (1936).
71. Hendricks S. B., Alexander L. T., Semiquantitative estimation of montmorillonite in clays, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 5, 95—99 (1940).
72. Barshad I., Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, differential thermal curves and water content, *Am. Min.*, 33 655—678 (1948).
73. Walker G. F., Milne A., Hydration of vermiculite saturated with various cations, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, 2, 62—67 (1950).
74. Allaway W. H., Availability of replaceable calcium from different types of colloids as affected by degree of calcium saturation, *Soil Sci.*, 59, 207—217 (1945).
75. Wood L. K., DeTurk E. E., The chemical effect of soluble potassium salts in some illinois soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 5, 152—161 (1941).
76. Bray R. H., DeTurk E. E., The release of potassium from non replaceable forms in illinois soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 3, 101—106 (1939).
77. Stanford G., Fixation of potassium in soils under moist conditions and on drying in relation to the type of clay mineral, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12, 167—171 (1947).
78. Volk G. W., Nature of potash fixation in soils, *Soil Sci.*, 45, 263—276 (1938).
79. Wiklander L., Fixation of potassium by clays saturated with different cations, *Soil Sci.*, 69, 261—271 (1950).
80. Raney W. A., Hoover C. D., The release of artificially fixed potassium from kaolinitic and montmorillonitic soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 11, 231—237 (1946).
81. Joffe J. S., Levine A. K., Fixation of potassium in relation to the exchange capacity of soils, *Soil Sci.*, 63, 241—247 (1947).

82. Chaminade R., Fixation d'ion NH_4 par les colloïds argileux des sols sous forme non exchangeable, *Compt. Rend.*, **210**, 264—266 (1940).
83. Page J. B., Bayer L. D., Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **4**, 150—155 (1939).
84. Stanford G., Pierre W. H., The relation of potassium fixation to ammonium fixation, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **11**, 155—160 (1946).
85. Caillere S., Henin S., Mering J., Experimental transformation of montmorillonite to a phyllite of stable c -distance of 14\AA , *Compt. Rend.*, **224**, 842—843 (1947).
86. Du Rietz C., Das Ionenbindungsvermögen fester Stoffe, Stockholm (1938).
87. Vageler P., Woltersdorf J., Beiträge zur Frage des Basenaustausches und der Aziditäten, *Z. Pflanzenernähr. Düngung u. Bodenk.*, **15**, 329—342 (1930).
88. Freundlich H., Kappilarchemie, 2d ed., Akad. Verlag. Leipzig (1922).
89. Kerr H. W., The nature of base-exchange and soil acidity, *J. Am. Soc. Agron.*, **20**, 309—335 (1928).
90. Vanselow A. P., Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutite, soil colloids and zeolites, *Soil Sci.*, **33**, 95—113 (1932).
91. Rothmund V., Kornfeld G., Der Basenaustausch im Permutit, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **103**, 129—162 (1918).
92. Davis L. E., Theories of base-exchange equilibrium, *Soil Sci.*, **59**, 379—395 (1945).
93. Гапон Е. Н., Теория обменной адсорбции в почвах, *Журн. общ. химии*, **3**, 144—152, 153—158 (1953).
94. Davis L. E., Simple kinetic theory of ionic exchange for ions of unequal charge, *J. Phys. Chem.*, **49**, 473—479 (1945).
95. Peech M., Alexander L. T., Dean L. A., Methods of soil analysis for soil fertility investigations, *U. S. Dept. Agr. Dept. Circ.*, 757 (1947).
96. Peech M., Determination of exchangeable cations and exchange capacity of soils, *Soil Sci.*, **59**, 25—38 (1945).
97. Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, VI, Amphoteric Behavior, *Soil Sci.*, **32**, 343—365 (1931).
98. Ravikovitch S., Anion exchange, I, adsorption of phosphoric acid ions by soils, *Soil Sci.*, **38**, 219—239, 279—290 (1934).
99. Scarseth G. D., The mechanism of phosphate retention by natural alumina-silicate colloids, *J. Am. Soc. Agron.*, **27**, 596—616 (1935).
100. Toth S. J., Anion adsorption of soil colloids in relation to changes in free iron oxides, *Soil Sci.*, **44**, 299—314 (1937).
101. Dean L. A., Rubins E. J., Anion exchange in soils, I, *Soil Sci.*, **63**, 377—406 (1947).
102. McAuliffe C. D., Hall M. S., Dean L. A., Hendricks S. B., Exchange reactions between phosphates and soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **12**, 119—123 (1947).
103. Dickman S. R., Bray R. H., Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride, *Soil Sci.*, **52**, 263—275 (1941).

104. Hendricks S. B., Личное сообщение.
105. Schofield R. K., Clay mineral structures and their physical significance, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **39**, 147—158 (1940).
106. Schofield R. K., Calculation of surface area of clays from measurements of negative adsorption, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **48**, 207—213 (1949).
107. Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, I, *Soil Sci.*, **28**, 179—201 (1929).
108. Black C. A., Phosphate fixation by kaolinite and other clays as affected by pH, Phosphate concentration and time of contact, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **7**, 132—137 (1943).
109. Murphy H. F., Clay minerals and phosphate availability, *Proc. Oklahoma Acad. Sci.*, **20**, 79—81 (1940).
110. Stout P. P., Alterations in the crystal structure of the clay minerals as a result of phosphate fixation, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **4**, 177—182 (1939).
111. Steele J. G., The effect of other anions on the retention of phosphate by colloidal clays, Ph. D. thesis, Ohio State University, 1934.

Дополнительная литература

- Bower C. A., Truog E., Base exchange capacity determinations as influenced by nature of cation employed and formation of base-exchange salts, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **5**, 86—90 (1940).
- Brammall A., Leech J. G., Base-exchange and its problems, *Sci. J. Roy. Coll. Sci.*, **8**, 43—51 (1938).
- Chaminade R., Drouineau G., Recherches sur la mécanique chimique des cations échangeables, *Ann. Agron.*, **6**, 677—690 (1936).
- Ganguly A. K., Reactivity of exchange spots of silicate minerals, *Science and Culture*, **14**, 341—342 (1949).
- Гедройц К. К., Учение о поглотительной способности почв, 4 изд., М. Гос. изд. колх. и совх. литературы (1933).
- Hendricks S. B., Base exchange of crystalline silicates, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 625—630 (1945).
- Hissink D. J., Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionvorgänge im Boden, *Intern. Mitt. Bodenk.*, **12**, 81—172 (1922).
- Hissink D. J., Base-exchange in soils, *Trans. Faraday Soc.*, **20**, 551—569 (1925).
- Hofmann U., Bilke W., Ueber die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögens des Montmorillonits, *Kolloid.-Z.*, **77**, 238—251 (1936).
- Hofmann U., Hausdorf A., Kristallstruktur und innerkristalline Quellung der Montmorillonits, *Z. Krist.*, **104**, 205—293 (1942).
- Kelley W. P., Modern concepts of soil science, *Soil Sci.*, **62**, 469—476 (1946).
- Kelley W. P., Brown S. M., Replaceable bases in soils, *Calif. Agr. Expt. Stat. Tech. Paper 15* (1924).

- Kielland J., Thermodynamics of base exchange equilibria of some different clays, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **54**, 232—247 (1935).
- Kurtz T., DeTurk E. E., Bray R. H., Phosphate adsorption by illinois soils, *Soil Sci.*, **61**, 111—124 (1946).
- Lemberg J., Ueber Silicatumverwandlungen, *Z. Deut. Geol. Ges.*, **28**, 519—621 (1876).
- Marshall C. E., Gupta R. S., Base exchange equilibria in clays, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **52**, 433—443 (1933).
- Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, V. Ion adsorption and exchange, *Soil Sci.*, **31**, 311—331 (1931).
- Mattson S., Gustafson V., The electrochemistry of soil formation, I, Gel and soil complex, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden*, **4**, 1—54 (1937).
- Mehlich A., Soil properties affecting the proportionate amounts of calcium, magnesium and potassium in plants and HCl extracts, *Soil Sci.*, **62**, 373—405 (1946).
- Mitchell R. L., Base exchange equilibria in soil profiles, *J. Agr. Sci.*, **27**, 557—568 (1937).
- Mitra R. P., Broken bonds as seats of ion exchange in crystalline silicates, *J. Indian Chem. Soc.*, **23**, 386—387 (1947).
- Murphy H. F., The role of kaolinite in phosphate fixation, *Hilgardia*, **12**, 341—382 (1939).
- Peters C., Ueber die adsorption von Kali durch Ackererde, *Landw. Vers. Stat.*, **2**, 131—151 (1860).
- Schallenberger C. J., Simmons R. H., Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soils, *Soil Sci.*, **59**, 13—24 (1945).
- Sieling D. H., Role of kaolin in anion sorption and exchange, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **11**, 161—170 (1946).
- Vageler P., Der Kationen und Wasserhaushalt des Mineralbodens, Julius Springer, Berlin, 1932.
- Van der Muelen J. B., Relation between the phenomenon of cation exchange with silica-alumina complexes and their crystal structure, *Rec. Trav. Chim.*, **54**, 107—113 (1935).
- Weyl W. A., Surface structure and surface properties of crystals and glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 367—374 (1949).
- Wiegner G., Disperstat und Basenaustausch (Ionenaustausch), *Kolloid Z.*, **36**, 341—369 (1925).
- Wiegner C., Some physico-chemical properties of clays, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, **50**, 65—71, 105—112 (1931).

СИСТЕМА ГЛИНА — ВОДА

Эта глава посвящена воде, которая может удерживаться глинистыми материалами при относительно низкой температуре и покидает их при нагревании примерно до 100—150°.

Гидроксильная вода решетки, которая теряется при температуре выше 300°, рассматривается ниже, в гл. 9.

Природа низкотемпературной воды и факторы, раскрывающие ее особенности, имеют большое значение. Они в значительной степени определяют такие свойства глинистых материалов, как пластичность, вязкость, плотность и др., обуславливающие промышленное значение глинистых материалов. Таким образом, выяснение природы низкотемпературной воды имеет большое практическое значение.

Воду, теряемую глинистыми минералами при низкой температуре, в зависимости от ее отношения к минеральным компонентам и температуре глинистых материалов можно подразделить на три типа: 1) вода в порах, на поверхности и по краям отдельных частиц минералов, из которых состоит глинистый материал; 2) межслоевая вода между слоями элементарной ячейки вермикулита, монтмориллонита и гидратных форм галлуазита (вода, обуславливающая разбухание монтмориллонита); 3) вода, которая находится в трубчатых каналах между удлиненными структурными единицами сепиолит-аттапульгит-пальгорскитовых минералов. Для удаления воды первого типа обычно требуется небольшая энергия, и высушивание при температуре, которая несколько выше, чем обычная комнатная, уже достаточно для ее почти полного удаления. Для полного удаления воды второго и третьего типов требуется определенное количество энергии. В случае гидратных форм галлуазита высушивание при комнатной температуре достаточно для освобождения большей части межслоевой воды, но для ее полного удаления нужна более высокая температура (см. стр. 253—254). Для полного испарения внутренней воды вермикулитовых и монтмориллонитовых минералов необходима температура не ниже 100°. С увеличением температуры увеличивается скорость удаления межслоевой воды. В случае галлуазита реакция необратима. Вермикулиты и монтмориллониты регидратируются с трудом, если дегидратация была абсолютно полной, и, наоборот, сравнительно легко, если между

элементарными слоями сохранились хотя бы следы воды. Вода в каналах сепиолит-аттапульгит-палыгорскитовых минералов теряется при такой же температуре, как и межслоевая вода в слоистых глинистых минералах. Вода каналов восстанавливается быстро, если высушивание производилось при низкой температуре. Энергия, необходимая для дегидратации, и температуры, при которых она происходит, для различных групп глинистых минералов приведены в гл. 9.

ПРИРОДА АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

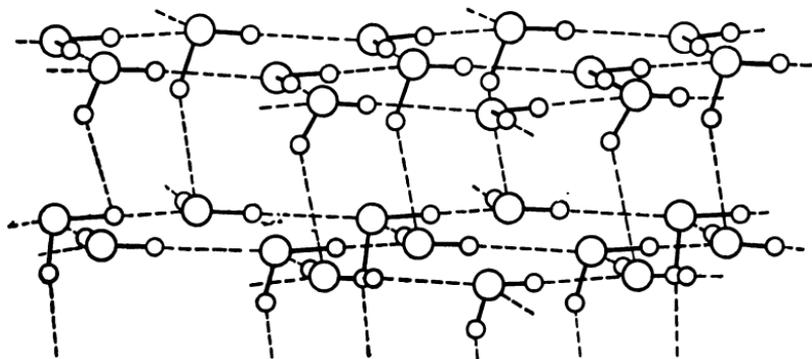
Лангмюр [1], Терцаги [2], Харди [3], Бавер [4], Винтеркорт [5] и другие [6] показали, что вода, которая удерживается непосредственно на поверхности глинистых частичек, находится в ином физическом состоянии, чем капельно-жидкая вода, менее плотная и вязкая.

Специфические особенности, которые отличают ее от обычной воды, обуславливаются, вероятно, относительно более короткими расстояниями от поверхности глинистой частички порядка 3—10 молекулярных слоев воды, т. е. 8—28 Å.

Возможная толщина «необычной» воды иногда значительно изменяется даже для данного глинистого минерала, и переход от необычной воды к обычной может быть быстрым или постепенным в зависимости от факторов, которые будут рассмотрены ниже. Возможная толщина необычной, или так называемой нежидкой, воды относительно мала на неправильных поверхностях, какими являются поверхности, окружающие края глинистых минералов, и относительно велика на плоских поверхностях глинистых минералов. Пленка необычной воды лучше всего развивается и достигает наибольшей толщины на поверхности базального пинакоида разбухающей решетки минералов монтмориллонитовой группы. Следовательно, вода в порах должна быть, по существу, жидкой водой; нежидкая вода образует только тонкую пленку на поверхности пор и в местах соприкосновения частичек глинистого минерала.

Терцаги [2] и многие другие при объяснении природы первоначально адсорбированной воды основывались на дипольном характере молекулы воды; последняя имеет положительные и отрицательные заряды, центры которых не совпадают. Так как поверхность глинистой частички обычно заряжена отрицательно, положительные концы молекул воды обращены в сторону глинистой поверхности, а отрицательные — от поверхности частицы. Начальный слой воды состоит, повидимому, из молекул воды, ориентированных в одном и том же направлении. Согласно этой концепции, первый слой дипольно ориентированных молекул образует новую поверхность отрицательных зарядов, на которой

может быть построен другой слой полностью ориентированных молекул воды. Этот процесс наслаивания не может продолжаться неограниченно, так как молекулы воды обладают тепловой энергией и стремятся быть в состоянии непрерывного движения. В соответствии с классической концепцией коллоидальной теории движение, полученное в результате тепловой энергии, будет препятствовать правильной ориентировке. Следовательно, в каждый данный момент на определенном расстоянии от поверхности некоторые молекулы будут ориентированы под прямым углом к поверхности. В следующий момент эти молекулы сдвинутся, но

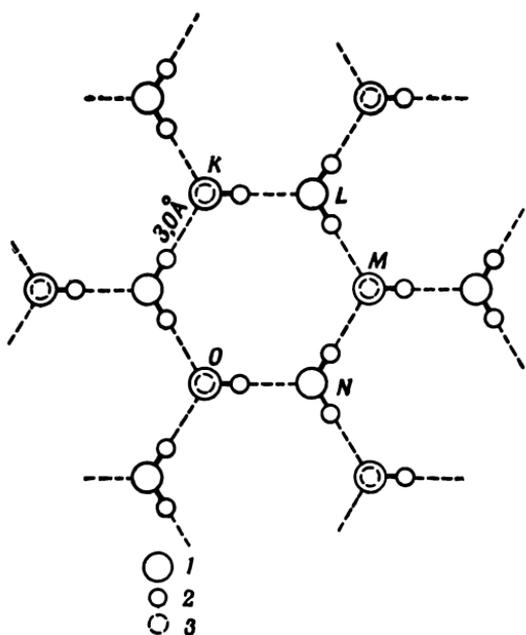


Фиг. 54. Конфигурация адсорбированной воды, примыкающей непосредственно к базальной плоскости поверхности глинистого минерала (по Хендриксу и Джефферсону [10]).

их место займут другие. Степень ориентировки молекул, расположенных на поверхности глинистого минерала, будет уменьшаться в сторону от поверхности, так как относительный эффект теплового движения становится больше. Масей [7] указал на трудности, возникающие вследствие того, что поверхность глинистого минерала не является плоскостью, одноименно заряженной, и молекулы воды ведут себя не совсем так, как маленькие стерженьки с положительным и отрицательным концом.

Первые исследователи водородной связи и распределения зарядов вокруг молекул воды (Бернал и Фаулер [8], Бернал и Мего [9]) выдвинули идю о природе начально адсорбированной воды, которая основана на ориентировке молекул воды. Структура последних представляет собой комбинацию кислородов или гидроксидов, лежащих на базальной поверхности слоев элементарной ячейки глинистых минералов. По представлениям Хендрикса и Джефферсона [10], водные слои составлены из молекул воды, сочлененных в гексагональные группы вытянутых гексагональных сеток, как показано в проекции на фиг. 54. Это размещение частично является результатом тетраэдрического

распределения зарядов вокруг молекул воды; две вершины тетраэдра заняты атомами водорода, а две — избыточными электронами. Каждая сторона шестиугольника (фиг. 54) должна соответствовать гидроксильной связи; водородная связь одной молекулы воды направлена к отрицательному заряду соседней молекулы. Одна четверть водородных атомов или один водородный атом половины молекул воды не участвуют в связи, существующей



Фиг. 55. Размещение кислорода и водорода в сетках воды (по Хендриксу и Джефферсону [10]).

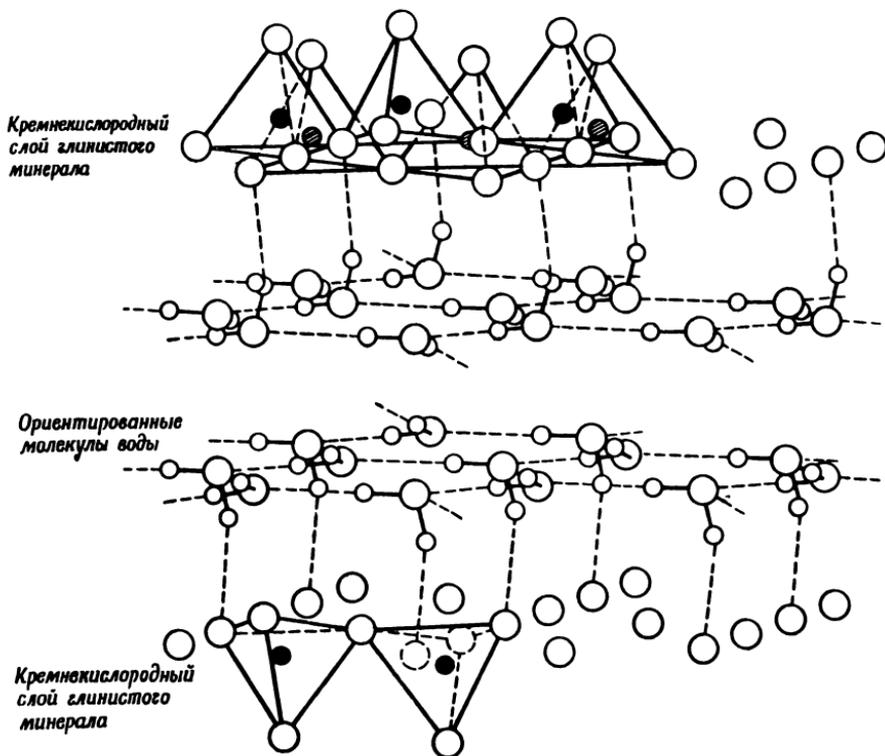
1 — кислород; 2 — водород в плоскости кислорода; 3 — водород, расположенный ниже плоскости кислорода.

внутри сетки (К, М и О на фиг. 55). Сетка удерживается у поверхности глинистого минерала силами притяжения между этими атомами водорода, не участвующими в связях, которые существуют внутри сетки, и поверхностью кислородного слоя элементарной ячейки глинистого минерала (фиг. 55 и 56). Если поверхность глинистого минерала содержит гидроксильные группы, как, например, в галлуазите и каолините, то часть гидроксильных радикалов освобождается для связи через водород с кислородным атомом в водном слое. Предполагаемое переслаивание [10] сетки воды, базальных слоев кисло-

родов и гидроксидов, а также тип связи между ними показаны соответственно на фиг. 57 и 58.

Размеры a и b сетки воды и силикатного слоя слоистых силикатных минералов одинаковы, если расстояние между кислородными атомами молекул воды в проекции составляет около $3,0 \text{ \AA}$. Предполагается, что атомы кислорода находятся в одной плоскости. В этой конфигурации имеет место относительно более рыхлая упаковка молекул воды, и на молекулярный слой каждой элементарной ячейки глинистого минерала вместо 6 молекул воды (случай плотнейшей упаковки) приходится только 4.

Устойчивость слоя молекулярной воды обуславливается геометрическим соотношением кислородных атомов или гидроксильных групп силикатного каркаса. Наличие первого слоя способствует образованию второго слоя, и структура воды будет таким образом распространяться дальше от поверхности глинистого минерала. На некотором расстоянии от поверхности давление

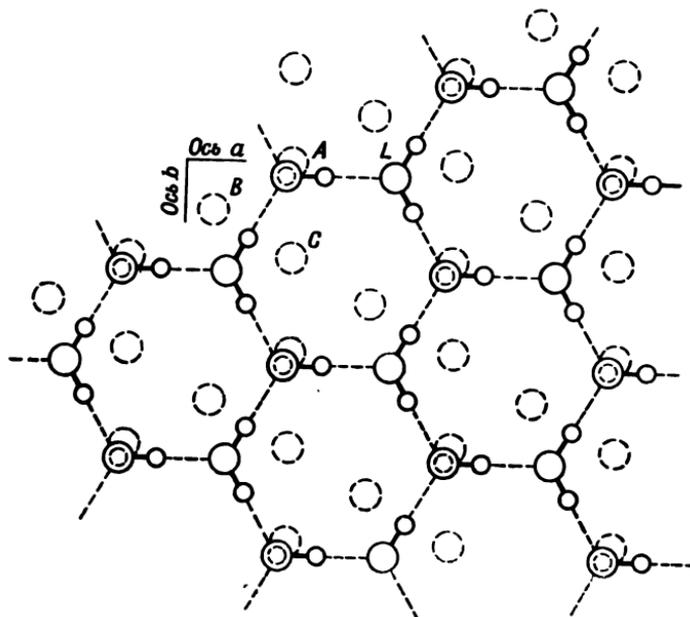


Фиг. 56. Конфигурация сетки воды, предложенная Хендриком и Джефферсоном, показывающая связь с поверхностью глинистого минерала, которая осуществляется через водород.

диссоциации последующих слоев, рассматриваемых как гидраты, приблизится, в конечном счете, к давлению паров воды при наблюдаемой температуре и сетка ориентируемой воды развиваться дальше не будет.

В конфигурации, предложенной Хендриком и Джефферсоном [10], каждая вторая молекула воды лежит почти над кислородом поверхностного слоя трехслойного глинистого минерала (фиг. 57). Так как водород половинцы молекул воды может служить для вертикальной связи, непосредственно наложенные

кислороды и молекулы воды связываются этими водородными связями. По мере того как развиваются последующие слои молекул, внешний слой привязывается к ближайшему нижнему слою посредством водорода из каждой второй молекулы воды. Согласно этой схеме, водороды не могут связывать серии водных слоев, растущих из двух соседних поверхностей глинистого минерала, если только непосредственно примыкающие слои воды обеих



Фиг. 57. Наложение сетки воды на базальный кислородный слой вермикулита (по Хендриксу и Джефферсону [10]).

Большие пунктирные кружки (А, В, С и т. д.) изображают атомы кислорода поверхности глинистого минерала, расположенные на $2,73 \text{ \AA}$ ниже плоскости молекул воды.

водных оболочек не будут связаны другими относительно более слабыми связями. Таким образом, в месте соприкосновения двух водных оболочек существует одна или несколько плоскостей более слабо связанных молекул воды.

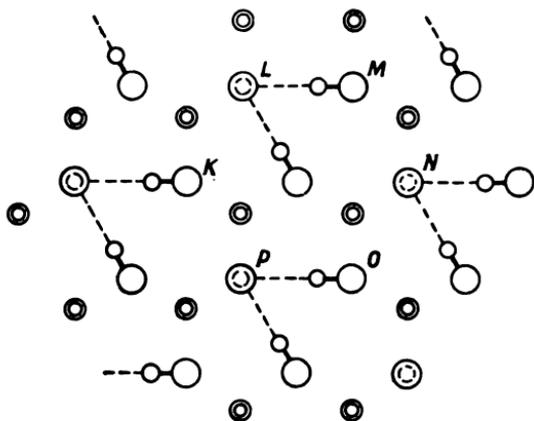
Идея Хендрикса и Джефферсона [10] о структуре адсорбированной воды была подвергнута критике со стороны Гофманна и Гаусдорфа [11], Маккензи [12] и Уолкера [13], так как она не учитывает возможное влияние адсорбированных катионов. Последние могут находиться близко или непосредственно на кислородной поверхности, на которой развивается гексагональная сетка воды. Кроме того, некоторые катионы гидратированы и

сильно влияют на размещение молекул воды, непосредственно примыкающих к ним. Маккензи особенно подчеркивает последний момент и указывает, что вопрос о катионной гидратации особенно важен в отношении сетки адсорбированной воды, ближайшей к поверхности глинистого минерала. В случае монтмориллонита приблизительно один одновалентный катион приходится на каждые две гексагональные ячейки воды в первом молекулярном слое воды. Согласно Маккензи, такое количество ионов внутри сетки нельзя разместить из-за недостатка пространства.

Маккензи рассчитал энергию гидратации поверхности листа монтмориллонита, которая несет различные ионы; эти данные соответствуют его предположению о том, что при низком содержании воды сорпция воды зависит прежде всего от присутствующих обменных ионов. Поверхность листа имеет второстепенное значение. Другие исследователи, особенно Вильямсон [14], выступили против идеи Хендрикса и Джефферсона. Они считают, что сорпционные силы вполне достаточны для образования плотной упаковки, по крайней мере, первоначально адсорбированных молекул воды.

Масей [7], основываясь на сходстве структуры льда и атомов кислорода, расположенных по поверхности листа слоистого глинистого минерала, предположил, что первоначально адсорбированная вода имеет структуру льда и приурочена к вершинам кислородной сетки базальной поверхности трехслойного глинистого минерала, как показано на фиг. 59, а. Согласно концепции

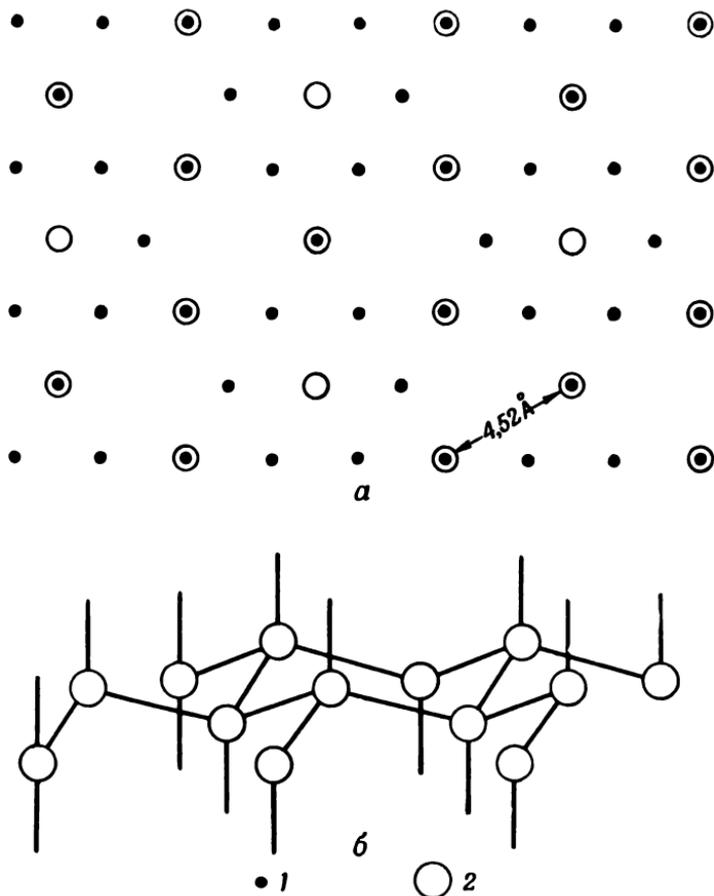
Масея, расстояние между кислородами в слое равно $4,52 \text{ \AA}$ и упаковка более рыхлая, чем та, которую предполагали Хендрикс и Джефферсон [10]. На элементарную ячейку молекулярного слоя будет приходиться три молекулы воды. Такая рыхлая упаковка воды в данном слое определяется водородом, связанным с дополнительной водой, которая находится вне слоя, H_2O



Фиг. 58. Наложение сетки воды на базальные гидроксильные слои двухслойного глинистого минерала и тип связи между гидроксильными группами и слоями воды (по Хендриксу и Джефферсону [10]).

В L , N и P водород гидроксильных групп не связан с кислородом молекул воды.

фиг. 59, б, где показана структура льда, видно, что другие молекулы воды должны быть расположены вне плоскости контакта со структурой силиката, и между молекулами воды и поверхностью силиката не существует эпитаксического размещения.



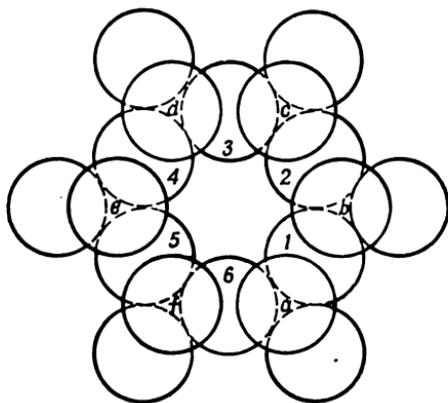
Фиг. 59.

а — наложение структуры льда на поверхность кислородного слоя глинистых минералов (по Масею [7]); б — структура льда. 1 — кислородный слой, образующий поверхность силиката; 2 — атомы кислорода льда.

В концепции Хендрикса и Джефферсона структура льда растянута так, что направления связей молекул воды расположены в одной и той же плоскости и изменений в характере водородной связи не наблюдается. Это растяжение допускает полное эпитаксическое размещение всех молекул воды на поверхности силиката. Возражения, которые выдвигаются против структуры

Хендрикса и Джефферсона, могут быть выдвинуты и против структуры Масея. Однако проблема пространства, возникающая благодаря присутствию адсорбированных катионов, должна быть менее актуальна. Данные электронной дифракции, сообщенные Форслиндом [15], говорят о том, что структура первоначально адсорбированной воды монтмориллонита подобна структуре льда. Недавно опубликованные Де Витом и Аренсом [16] результаты измерения плотности согласуются с концепцией Масея.

Баршад [17] на основании тщательных определений дегидратации предложил другое толкование природы адсорбированной воды. По его мнению, при очень низких степенях гидратации монтмориллонита молекулы воды стремятся образовывать тетраэдры с кислородами верхнего листа из связанных кремнекислородных тетраэдров решетки. Укладка в такой конфигурации будет рыхлой, так как на элементарную ячейку слоя приходится только 4 молекулы воды, и для отдельного слоя молекул воды увеличение высоты, согласно Баршаду, будет составлять $1,78 \text{ \AA}$. Следовательно, эта величина должна быть равна $2,1 \text{ \AA}$ (используется значение $2,55 \text{ \AA}$, вычисленное Баршадом для молекул воды;



Фиг. 60. Размещение молекул воды в межслоевом пространстве монтмориллонита и вермикулита (по Баршаду [17]).

это значение увеличивает разницу между вычисленными Баршадом и аналитическими данными для размера c при определенных степенях гидратации). Баршад предполагает, что при высоких степенях гидратации вода, адсорбированная монтмориллонитом, имеет тенденцию образовывать гексагональные кольца молекул воды; они сходны с гексагональными кольцами кислорода базальной поверхности монтмориллонита, которую образуют основания связанных кремнекислородных тетраэдров. На фиг. 60 цифрами 1—6 обозначены такие молекулы воды.

В этой конфигурации укладка более плотная. На элементарную ячейку каждого слоя молекул воды приходится 6 молекул. Увеличение высоты для отдельного слоя воды будет составлять около $2,55 \text{ \AA}$, так как молекулы воды непосредственно накладываются на атомы кислорода. При еще более высоких степенях гидратации молекулы воды занимают даже центры гексагональных

колец воды и гексагональных колец кислорода связанных кремнекислородных тетраэдров, которые не заняты поглощенными ионами. Такие слои воды состоят из плотно упакованных молекул воды; на элементарную ячейку молекулярного слоя будет приходиться 8 молекул. Баршад [17] установил, что адсорбция не идет дальше создания дегидратации двух молекулярных слоев, пока не завершится плотнейшая упаковка. Следует заметить, что интерпретация Баршада основывается на данных дегидратации, для которых необходим исключительно чистый монтмориллонитовый материал. Если исследуемые монтмориллонит и вермикулит состоят из смешанных слоев с гидратированными слоями различной толщины, выводы будут иные. Исследования Хендрикса и др. [18] и Меринга [19] подтверждают это предположение.

Согласно Мерингу, в Са-монтмориллоните первоначально адсорбированная вода укладывается октаэдрически вокруг Ca^{++} ; с увеличением содержания воды сначала развивается двойной слой наложенных молекул воды, а затем идет образование последующих слоев. В На-монтмориллоните с увеличением количества воды образуются следующие друг за другом слои наложенных молекул воды. Таким образом, концепция Баршада геометрически не так хорошо обоснована, как концепции Меринга и Хендрикса.

Исследователи в области глинистой минералогии расходятся во взглядах относительно точной природы конфигурации первоначально адсорбированной воды. Однако, по их мнению, эта адсорбированная вода имеет более или менее определенную конфигурацию.

ПЛОТНОСТЬ ПЕРВОНАЧАЛЬНО АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

Как было указано выше, конфигурации молекул адсорбированной воды на поверхности глинистого минерала могут значительно различаться по плотности упаковки. Плотность адсорбированной воды меняется, конечно, в зависимости от природы укладки. Точные определения плотности будут подтверждать или опровергать каждую частную конфигурацию. К сожалению, определить плотность адсорбированной воды очень сложно. Было опубликовано много сообщений о таких определениях, однако ни одно из них не может быть признано удовлетворительным. Например, Чапек [20] получил величину, равную 1,7; Хаузер и Ле Бо [21], исходя из соображений о плотной упаковке, при изучении бентонитовой суспензии предложили величину больше 1; по определениям Ницше [22], эта величина меньше 1, а, согласно Де Виту и Аренсу [16], плотность первых нескольких молекулярных слоев адсорбированной воды монтмориллонитов

равна 0,73. Конфигурации, имеющие большое геометрическое сходство с конфигурациями кислородных слоев поверхности глинистых минералов (конфигурации, предложенные Хендриком и Джефферсоном [10], Масеем [7]), а также конфигурации низко-квартных типов Баршада [17] имеют удельный вес меньше 1.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПЕРВОНАЧАЛЬНО АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

Имеется достаточно данных, подтверждающих наличие нескольких типов конфигураций молекул воды, первоначально адсорбированных на поверхности глинистых минералов. Характерные особенности молекул воды уже сами по себе дают основания для группировки их в сетки определенного типа. Гизекинг [23] резюмировал это следующим образом:

«Согласно работам Бернала и Фаулера [8], Кросса и др. [24], кислородный атом стремится расположить свои силы притяжения по направлению 4 вершин правильного тетраэдра. В молекулах воды большинство сил притяжения кислородного атома направляется к тем двум вершинам тетраэдра, где будут находиться атомы водорода, а слабая остаточная сила оказывается направленной к двум другим вершинам тетраэдра. Сумма положительных сил притяжения двух водородных атомов будет точно равна сумме отрицательных сил притяжения одного двухвалентного атома кислорода. Согласно Берналу и Фаулеру, два водорода не могут точно нейтрализовать 4 положения атомов кислорода таким образом, чтобы положения, занятые атомами водорода, несли слабый остаточный положительный заряд, а другие две вершины тетраэдра несли бы одинаково слабый остаточный отрицательный заряд. Следовательно, водные молекулы стремятся притягивать или сорбировать друг друга. Молекула воды подвергается меньшему напряжению, если остаточная положительная сторона молекул имеет положительный заряд, нейтрализованный отрицательной стороной соседней молекулы. Этот процесс, когда остаточные положительные, богатые связями положения одной молекулы нейтрализуют остаточные отрицательные положения в соседних молекулах, называется водородной связью. Бернал и Фаулер считают, что водородная связь не прекращается с объединением только двух молекул воды в жидкую фазу. По их мнению [25], несколько десятков или сотен молекул воды стремятся вступить в водородную связь... Ионы кислорода на поверхности кристаллов глинистых минералов, подобно кислородным атомам в молекулах воды, будут также слабо заряжены. Эти слои кислородных атомов направляют большую часть своих сил обратно в кристалл к положительному иону кремния или к катyonu металла в промежуточных пространствах кристаллов глинистых минералов. Слабые остаточные отрицательные заряды возникают на внешнем слое атомов кислорода тех кристаллов глинистого минерала, которые способны стать поставщиками водородной связи. Каждый кислород, если он свободен от других сорбированных веществ, может притягивать водородизированную, или положительную, сторону молекулы воды».

Кислородные атомы на поверхности глинистых минералов имеют определенное расположение (узор). Следовательно, на этой поверхности будет такой узор зарядов, который может быть перенесен на адсорбированные молекулы воды. Поэтому

развитию определенной конфигурации в первоначально адсорбированной воде благоприятствует природа поверхности глинистого минерала и водных молекул.

При изучении свойств системы глина — вода становится ясно, что характер первоначально адсорбированной воды отличается от характера капельно-жидкой воды. Теория Грима и Кутберта [26] о связывающем действии глины и воды в формовочных песках основана на предположении о нежидкой природе первоначально адсорбированной воды. Она объясняет многие свойства глинистых материалов. Грим [27] и другие исследователи [7, 14] показали, что пластические свойства глины легко объяснить, допустив некоторые изменения в физическом состоянии адсорбированной воды. Так, в случае смеси песок — глина — вода максимальная связывающая сила развивается тогда, когда песок и глина смочены чрезвычайно ограниченным количеством воды. При небольшом отклонении относительного количества воды в ту или другую сторону от оптимального ее содержания связь сильно уменьшается. Это может быть легко объяснено, если учесть, что максимальная связь развивается тогда, когда смесь содержит максимальное количество воды, которое может создать определенную конфигурацию. Дополнительная вода будет частично иметь свойства жидкой воды. Она сильно ослабляет связь между песчинками. Подобным образом развивается оптимальная пластичность, когда к сухой глине прибавлено определенное количество воды. Если вода добавляется маленькими порциями к сухой порошковатой глине, легко определить количество воды, необходимое для увеличения пластичности. Таким образом, пластичность увеличивается, когда добавлено необходимое и достаточное количество воды, чтобы удовлетворить потребность всех поверхностей, пригодных для воды с определенной конфигурацией, плюс еще небольшое количество воды, которая будет развивать мало определенную или совсем неопределенную конфигурацию молекул воды (см. Грим [27]).

Структурные свойства почв предполагают, что первоначально адсорбированная вода была в нежидком состоянии (Рассел [28]).

Исследователи явления теплоты увлажнения в глинистых минералах (см. стр. 221) объясняли это, по крайней мере частично, изменением природы воды, адсорбированной на поверхностях частичек глинистых минералов. Многие почвоведы показали, что точка замерзания первоначально адсорбированной воды в почвах понижена. Другими словами, некоторое количество воды, содержащееся в почве в определенном физическом состоянии, затрудняет замерзание. По мнению Бодмена и Дея [29], монтмориллонит понижает точку замерзания в большей степени, чем каолинит, который сходен с монтмориллонитом по высокой силе сорпции воды.

На основании анализа фазовых состояний воды Винтеркорн [5] заключил, что вода, находящаяся непосредственно на поверхностях глинистого минерала, должна быть твердой, а не жидкой; изменение в состоянии воды с расстоянием от поверхности глинистого минерала носит характер экспоненциальной функции.

ТОЛЩИНА АДсорБИРОВАННОЙ НЕЖИДКОЙ ВОДЫ

Адсорбированная вода с определенной конфигурацией молекул будет распространяться только на небольшое расстояние от поверхности глинистого минерала вследствие кинетической природы молекул воды. Многочисленные попытки оценить толщину адсорбированной воды с явно нежидким характером не дали достаточно хороших результатов. Однако все величины имеют один и тот же порядок.

По Гаувинку [30], толщина нежидкой воды 25 \AA , что эквивалентно приблизительно 10 молекулярным слоям воды. Маттсон [31] приводит значение 40 \AA , равное 16 водным слоям. Грим и Кутберт [26] исходя из отношения силы связи к содержанию воды заключили, что для монтмориллонита с Na^+ в качестве обменного катиона нежидкая вода имеет толщину, равную 3 молекулярным слоям, а для Са-монтмориллонита толщина равна 4 молекулярным слоям, или приблизительно 10 \AA . Эти авторы также предполагают, что для Na-монтмориллонита существует постепенный переходный участок к жидкой воде, имеющий толщину выше $7,5 \text{ \AA}$, в то время как в Са-монтмориллоните переход к жидкой воде резкий. В Na-монтмориллоните некоторая ориентировка молекул воды наблюдается на расстоянии свыше 100 \AA от поверхности монтмориллонита; в Са-монтмориллоните слабая ориентировка наблюдается на расстоянии лишь 15 \AA . Изменения физических свойств, обусловленные различием в обменных катионах, предполагают влияние катионов на толщину ориентированных слоев молекул воды в такой же мере, как и на совершенство расположения и, возможно, на самую природу конфигурации молекул воды. Хорошо известен тот факт, что при прочих равных условиях Na-глины требуют меньше воды для увеличения пластичности, чем Са-глины. Это может быть объяснено уменьшением толщины ориентированной воды в том случае, когда Na^+ является преобладающим адсорбированным катионом.

В противоположность предыдущим авторам Егер [32] и Шпиль [33] пришли к заключению, что толщина адсорбированной воды при оптимальной пластичности каолинитовой глины имеет

порядок нескольких сотен ангстрем. Напротив, Де Вит и Аренс [16] считают, что толщина адсорбированной воды, удерживаемой каолинитом, измеряется всего лишь несколькими молекулярными слоями.

Характер структур и свойства системы глина — вода позволяют предположить, что толщина нежидкой воды, удерживаемой каолинитом и монтмориллонитом, примерно одинакова. Повидимому, иллит, хлорит и вермикулитовые минералы будут давать такие же величины. Для характеристики палыгорскит-аттапульгит-сепиолитовых минералов нет никаких данных.

ФАКТОР ВРЕМЕНИ

Как показали Грим и Кутберт [34], в определенных условиях спрессованные образцы песка, воды и глины не теряют воду при увеличении силы сжатия. Эту силу «воздушного схватывания» они объясняли тем, что молекулам воды требуется определенное количество времени, чтобы проникнуть к некоторым поверхностям частичек глинистого минерала и принять их ориентировку. Они считают, что сила сжатия зависит от развития нежидкой воды.

Грим и Кутберт [6] подчеркивают, что системы глина — вода могут изменяться с течением времени, причем содержание воды остается то же, изменяется только ее природа. В области практического использования глин этот вопрос имеет очень большое значение. Например, в инженерной практике могут возникать значительные ошибки вследствие сложности воспроизведения полевых условий. Для лабораторных испытаний необходимо применять непарушенные образцы с тщательно сохраненной природной влажностью.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Ионы, адсорбированные поверхностью глинистого минерала, воздействуют на адсорбированную воду несколькими путями.

1. Катионы могут удерживать частички глинистого минерала в непосредственной близости друг к другу или на определенном расстоянии, на которое они могут быть разделены. Вообще многовалентные катионы имеют большую склонность к связыванию чешуек глинистого минерала, чем одновалентные. Ион калия представляет исключение. Повидимому, размеры позволяют ему удобно поместиться в гексагональных отверстиях кислородной сетки поверхности трехслойного глинистого минерала; кроме того, его координационное число является благоприятным. Ион аммония ведет себя подобно иону калия. Способности других обычных одновалентных ионов к совместному связыванию части-

чек незначительны. При определенных условиях может увеличиться сила отталкивания между частичками.

2. Некоторые адсорбированные катионы могут оказаться гидратированными. Гидратированные ионы будут окружены оболочкой молекул воды, имеющих, вероятно, определенную конфигурацию. Эта конфигурация и характер ее отношения к размещению молекул воды на адсорбирующих поверхностях, находящихся на некотором расстоянии от гидратированных ионов, будут влиять на общую природу размещения молекул воды и на ту толщину, в пределах которой развивается ориентировка. Интересно и важно, что гидратированные ионы кальция и магния, очевидно, ограничивают толщину адсорбированной воды с хорошо развитой конфигурацией. При ионе натрия, который не гидратируется [18], ориентированная вода может расти до очень большой толщины. Однако ион лития, который тоже гидратируется, позволяет ориентированной воде развиваться на большую толщину. Согласно Хендриксу и др. [18], Li^+ окружен только 3 молекулами гидратной воды, в то время как Ca^{++} и Mg^{++} — 6 молекулами. Вследствие такого различия в количестве гидратации и, возможно, благодаря малым размерам влияние иона лития на нормальную сетку молекул воды будет меньше, чем влияние ионов кальция и магния.

3. Как подчеркивали Сулливан [35], Форслинд [36] и другие [12], размер адсорбированного иона является очень важным фактором. Форслинд, например, предполагал, что мелкие ионы, которые входят в сетку молекул воды без ее разрушения, будут вызывать эффект натяжения сетки, повышающий ее развитие.

4. Геометрия адсорбированных ионов, вероятно, также важна в смысле возможно более плотного расположения их в сетке воды и результирующего нарушения или ослабления конфигурации воды. В случае таких анионов, как фосфатный ион, вопрос о геометрии является особенно важным. Например, хорошо известно, что в буровых шламах небольшое количество фосфатного иона сильно влияет на некоторые тиксотропические свойства монтмориллонитово-водной суспензии. Это объясняется сходством тетраэдрической природы фосфатного иона и конфигурации молекул воды, которое позволяет фосфатным тетраэдрам внедряться в структуру воды. Они внедряются без нарушения структуры воды, но создают некоторое натяжение и ослабление конфигурации воды, обуславливающее изменение тиксотропических свойств системы.

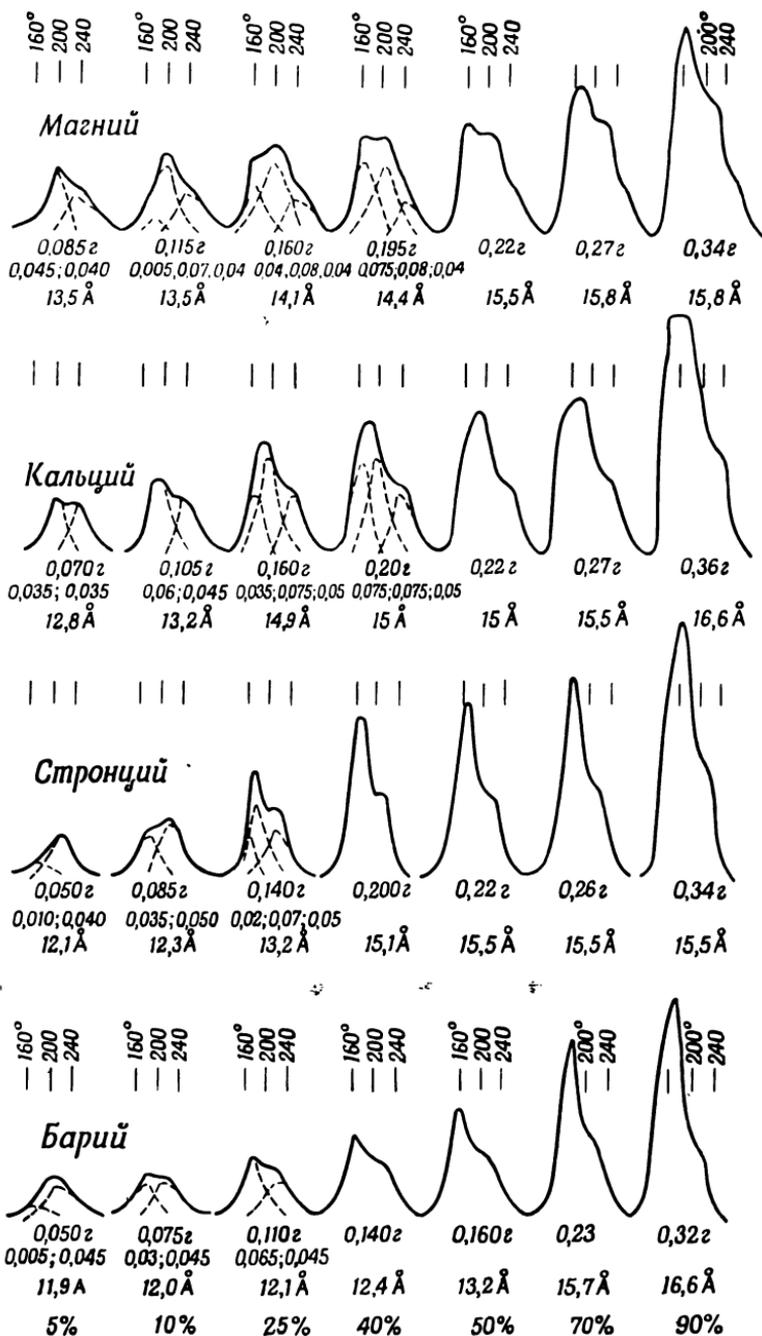
Хендрикс, Нельсон и Александер [18] тщательно исследовали воду, адсорбированную монтмориллонитом, насыщенным различными катионами. Они определили количество воды, адсорбированной при различной относительной влажности, обусловленное этим изменением расстояний вдоль оси c минерала и соответ-

ствующие дифференциальные термические кривые. Дифференциальные термические кривые показывают эндотермический пик, определяемый энергией, необходимой для высушивания и удаления адсорбированной воды из монтмориллонита. Некоторые результаты работы Хендрикса с соавторами [18] показаны на фиг. 61 и 62. Эндотермические пики, обусловленные потерей адсорбированной воды, являются одинарными, двойными или тройными для определенных катионов, приготовленных при определенных относительных влажностях. Эти работы объясняют сложную природу пиков, и их интерпретация, находящаяся в соответствии с другими данными, сводится к следующему: в случае двойных пиков в образцах, приготовленных при сравнительно низкой относительной влажности, большие максимумы отвечают дегидратации катионов, а меньшие максимумы — потере воды поверхностью глинистого минерала, свободной от гидратированных катионов. При высокой относительной влажности двойные пики могут стать тройными, и третий максимум объясняется развитием дополнительного слоя ориентированных молекул воды. Так, Mg-монтмориллонит обнаруживает двойной пик после адсорбирования воды при 5% относительной влажности; тройной пик возникает при 10% относительной влажности. Ва- и Li-монтмориллониты не обнаруживают развития второго слоя воды, если относительная влажность меньше 40%.

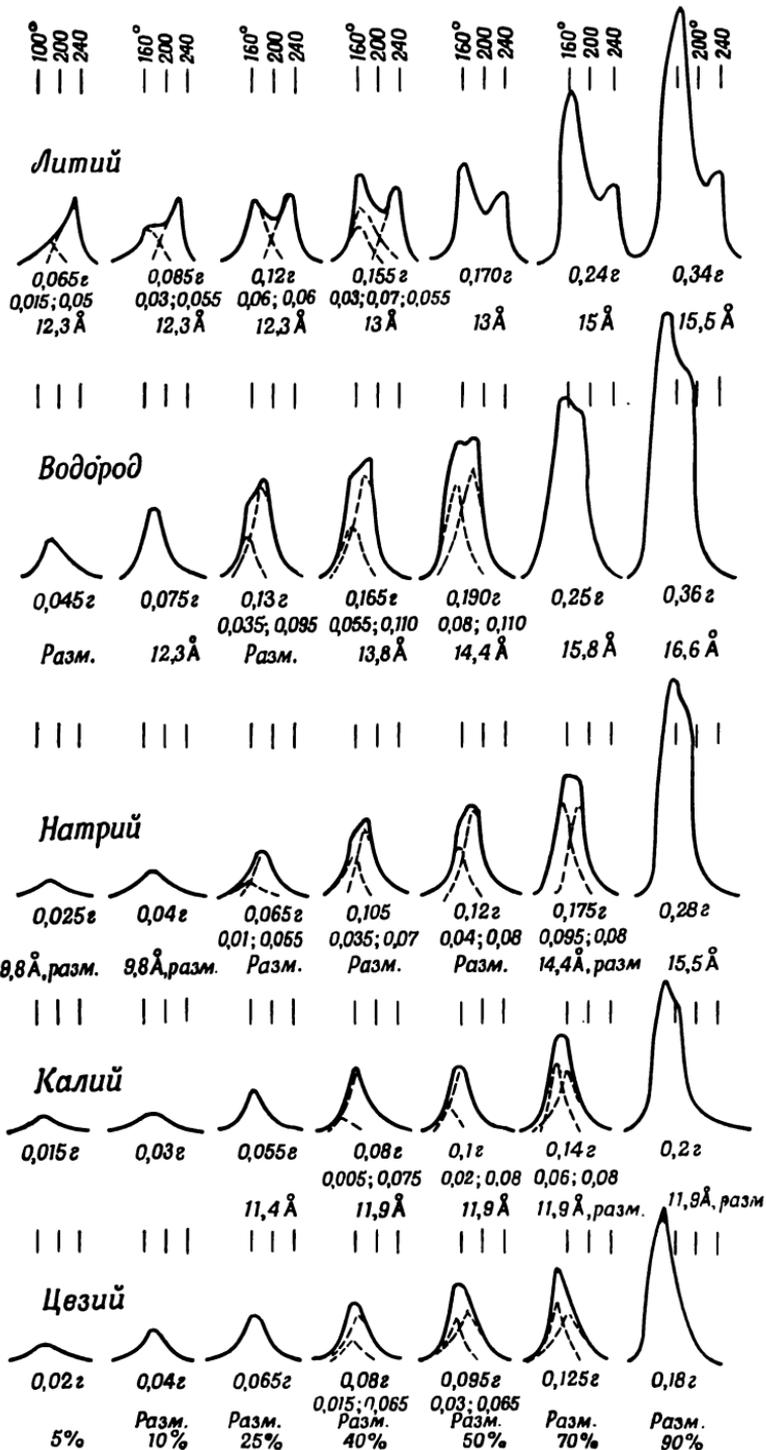
Определенные одновалентные ионы, например Na^+ , K^+ и Cs^+ , дают одинарный пик после обработки при низкой относительной влажности. Это объясняется тем, что они не гидратируются. Как было упомянуто, существует иное объяснение негидратных свойств этих катионов.

Хендрикс, Нельсон и Александер [18] на основании своих исследований пришли к выводу, что для монтмориллонита, несущего ионы магния и щелочных земель, первая ступень сорпции воды связана с гидратацией катионов с 6 молекулами воды. Она завершается водным слоем, имеющим гексагональный тип структуры. Дополнительный водный слой подобной структуры впитывается при более высокой относительной влажности. Сходный результат получается для Li-монтмориллонита, однако для гидратации литиевого иона требуется лишь 3 молекулы воды. В монтмориллоните, несущем натрий, калий или цезий, катион, повидимому, не гидратирован. Маккензи [12] подвергал сомнению интерпретацию одинарного эндотермического пика Na-монтмориллонита как доказательство негидратированности иона натрия. По его мнению, все молекулы в мономолекулярном слое воды Na-монтмориллонита будут привязаны к иону натрия, и поэтому будет создаваться одинарный эндотермический пик.

Представления Баршада [17] (см. стр. 205) об изменении конфигурации молекул воды с увеличением количества сорбиро-



Фиг. 61. Кривые термического анализа, количество адсорбированной воды и величина наблюдаемых межплоскостных расстояний по перпендикуляру к спайности для магnezиального, кальциевого, стронциевого и бариевого монтмориллонитов из Миссисипи (по Хендриксу, Нельсону и Александеру [18]).



Фиг. 62. Кривые термического анализа, количества адсорбированной воды и величины наблюдаемых межплоскостных расстояний по перпендикуляру к спайности для литиевого, водородного, натриевого, калиевого и цезиевого монтмориллонитов из Миссисипи (по Хендриксу, Нельсону и Александру [18]).

ванной воды также позволяют объяснить сложную природу эндотермических пиков дифференциальных термических кривых, возникающих из-за потери адсорбированной воды. Меринг [19] предполагал, что при низкой относительной влажности (ниже 30%) Са-монтмориллонит не образует одинарного слоя молекул воды. Вместо него он создает скелетный двойной слой, соответствующий октаэдрической координации гидратированной воды около Ca^{++} ; толщина такого слоя воды равна приблизительно 4,4 Å. При относительной влажности между 30 и 80% развиваются два полных слоя воды и толщина слоя воды увеличивается приблизительно до 5,9 Å. Согласно Мерингу, насыщение 30% емкости обменных оснований кальцием достаточно для получения гидратационной характеристики Са-монтмориллонита. Уолкер [37] предположил подобный ход гидратации для Mg-вермикулита. Из предыдущего ясно, что необходима детализация ступеней сорпции воды монтмориллонитом с различными катионами.

Некоторые исследования выявили тот интересный факт, что Na-монтмориллонит, высушенный при комнатной температуре, стремится развить одинарный слой воды между силикатными слоями. Са-монтмориллонит при тех же условиях развивает два слоя воды, тогда как при высокой относительной влажности в присутствии избытка воды Na-монтмориллонит сорбирует намного большее количество воды.

Баршад [38] изучил сорпцию воды вермикулитом. По его мнению, вермикулит, насыщенный Mg^{++} , Ca^{++} , Ba^{++} , H^+ , Li^+ или Na^+ , при погружении в воду показывает общую сорпцию между силикатными слоями, равную только двум молекулярным слоям воды. Если же вермикулит насыщен K^+ , NH_4^+ , Rb^+ или Cs^+ , расширения решетки, указывающего на сорпцию воды между силикатными слоями, не наблюдается.

Зиферт [39] представил результаты, приведенные в табл. 23, для сорпции воды каолинитом. Его данные показывают относительное влияние различных катионов на сорпцию воды этим глинистым минералом.

Таблица 23

Влияние катионов на сорпцию воды каолинитом, по Зиферту [39]

Относительная влажность, %	Порядок уменьшения сорпции
10	$\text{Ca} > \text{H} = \text{Na} = \text{K}$
81,5	$\text{H} = \text{Ca} > \text{Na} \gg \text{K}$
99,9	$\text{H} = \text{Ca} = \text{Na} \gg \text{K}$

Маккензи [12] предположил, что ион типа Na^+ может гидратироваться до различной степени в различных глинистых минералах, а иногда при одном и том же типе глинистого минерала,

если силы связи удерживаемого иона различны. Так, в монтмориллоните степень гидратации Na^+ зависит от того, возникает ли заряд, удерживающий его, от замещения внутри тетраэдрического или октоэдрического слоя.

ХОД ГИДРАТАЦИИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Тщательные исследования Брэдли, Кларка и Грима [40], посвященные гидратации монтмориллонита (электродиализ бентонитов Вайоминга), показали, что разбухание решетки в ходе гидратации однотипно. Была установлена серия из 4, повидимому, различных и дисперсных гидратов, имеющих высоту ячейки 12,4, 15,4, 18,4 и 21,4 Å. Вблизи каждой области, где данный гидрат стабилен, последовательность порядков отражений (00 l) отвечает только ему. В промежуточных областях одновременно появляются две группы отражений (00 l), одна идентифицируется со следующим, более высоким гидратом, другая — с соседним, более низким гидратом.

Брэдли и др. [40] в своих исследованиях использовали ориентированные агрегаты, в которых плоскости спайности были почти параллельны. Гофманн [41], работавший с порошком, подвергал сомнению выводы Брэдли и др., но позже Гофманн и Хаусдорф [11], используя ориентированные агрегаты, тоже пришли к выводу, что гидратация монтмориллонита имеет место при образовании чередующихся мономолекулярных слоев воды. Недавно Хендрикс и Джефферсон [10] доказали теоретически, что изменение межплоскостных расстояний от содержания воды в направлении оси c идет непрерывно, но не однообразно. Это, повидимому, является результатом усредненного эффекта, обусловленного решеткой, которая содержит различное число слоев воды в различных участках. Таким образом, кажущееся непрерывное изменение размеров оси c является результатом неупорядоченного чередования следующих друг за другом дискретных гидратов.

Меринг [19] показал, что развитие дискретных мономолекулярных слоев воды, вероятно, не осуществляется при низком содержании влаги, если глина несет адсорбированные ионы таких гидратов, как Ca^{++} или Mg^{++} . В этих случаях гидратная сетка, окружающая катион, мешает обычному развитию первоначально гидратированных слоев.

СТАБИЛЬНОСТЬ ГИДРАТАЦИИ МОНТМОРИЛЛОНИТА

Большое количество исследований показывает, что монтмориллонитовые глины, находящиеся в течение долгого периода в одних и тех же условиях влажности, проявляют достаточно устойчивые гидратационные свойства. Такие материалы сопро-

тивляются изменениям в степени гидратации. Но при незначительном изменении гидратации стабильность может резко нарушиться или полностью утратиться. Так, например, сильно разбухшие образцы бентонита, которые собраны настолько тщательно, что сохранили естественную гидратацию, не поглощают воду даже при умеренном перемешивании. Однако, если предварительно такой бентонит немного высушить, он поглощает воду и немедленно разбухает. Очевидно, при одинаковой толщине и однообразном распределении гидратационные слои обладают значительной стабильностью; она отсутствует, если имеются незначительные колебания толщины от слоя к слою.

Вопрос стабильности гидратации имеет большое практическое значение. Например, результаты анализа, выполненного на образцах с тщательно сохраненной естественной влажностью (при помощи обычных приемов), отличаются от результатов анализа материала, собранного в поле, где могла иметь место потеря воды.

Кроме того, в отношении стабильности гидратации монтмориллонита важно отметить следующее. Если высушенный минерал поместить в воду, он может быстро адсорбировать ее до определенной степени, и тогда получается плотная тестообразная масса. Вода больше не адсорбируется, если масса сильно не перемешивается. Способность к адсорпции в этой точке прекращается, и равновесие сохраняется при очень высоких содержаниях влаги. Подобное свойство обнаруживает, в частности, Na-монтмориллонит в бентоните из Вайоминга. Практически выгодно использовать этот минерал в качестве водоупорного материала.

ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

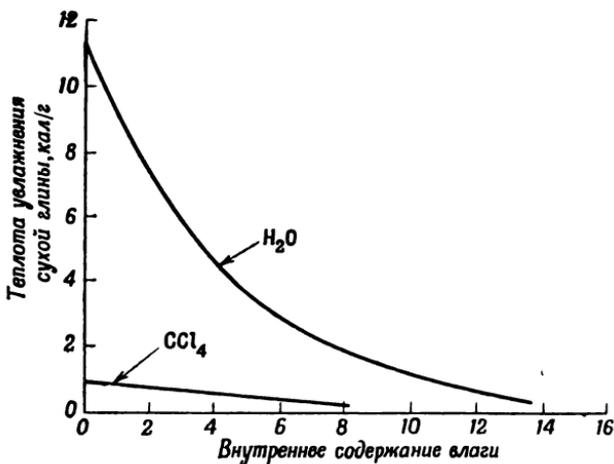
Гизекинг [42] отметил, что монтмориллонитовые глины при насыщении различными органическими катионами теряют свою способность к разбуханию вследствие сорпции воды. Такие катионы адсорбированы на базальной плоскости поверхности монтмориллонита (см. гл. 10). Хендрикс [43] показал, что количество воды, адсорбированной монтмориллонитом, несущим определенные адсорбированные аминовые ионы, близко к количеству, которое получается из разности между суммарной протяженностью поверхности и вероятной частью поверхности, покрытой амниовыми ионами. Согласно Хендриксу, восстановление водной сорпции в воде не будет существенно связано с размером органического иона, так как форма органического иона может быть такой же, как и нарушенная конфигурация молекул воды в адсорбированном слое воды.

Грим, Аллавей и Кутберт [44] показали, что после обработки каолинитовой глины органическими ионами количество адсор-

бироваанной воды уменьшается; это уменьшение несколько меньше, чем для монтмориллонита. Подобные результаты будут получаться и для других глинистых минералов; величина уменьшения адсорбционной воды занимает промежуточное положение между монтмориллонитом и каолинитом.

ТЕПЛОТА УВЛАЖНЕНИЯ

Сухой глинистый материал при помещении в воду выделяет тепло. Это явление известно как теплота увлажнения. Теплота выделяется также в том случае, если глинистый материал помещен в другую жидкость, например спирт или различные органические жидкости. Джанерт [45] показал, что теплота увлажнения



Фиг. 63. Теплота увлажнения глины водой и четыреххлористым углеродом в зависимости от внутреннего содержания влаги (по Маршаллу, заимствовано у Жанерта [45]).

может быть выше для органических жидкостей; для полярных жидкостей она в общем выше, чем для неполярных. Согласно Джанерту, между полярностью и теплотой увлажнения нет прямой зависимости, и полярность не является единственным определяющим фактором.

На фиг. 63 приведены теплоты увлажнения для воды и четыреххлористого углерода, обнаруживаемые «кирпичной глиной».

Теплота увлажнения уменьшается с увеличением влаги, содержащейся в глине в момент выполнения определения (фиг. 63). Миллер и др. [46] дали величины теплоты увлажнения для атта-

пульгита, полученные с водой и некоторыми органическими жидкостями (табл. 24).

Таблица 24

**Величины теплоты увлажнения (в кал/г)
для аттапульгита, по Миллеру, Гейнманну
и Мак-Картеру [46]**

Жидкость	Высушенная необожженная глина	Глина, высушенная при			
		400°	450°	550°	900°
Вода	10,6	17,7	22,04	25,06	10,9
Бензол	4,2	4,2	4,3	2,4
Этиловый спирт	11,6	17,1	

Примененные ими органические жидкости также дают более низкие значения, чем вода. Для серии нормальных спиртов эти значения заметно уменьшаются с увеличением длины цепочки спирта. Теплота увлажнения измеряется в калориях на грамм высушенной глины, причем высушивание обычно производится при 110°.

Величины теплоты увлажнения. Величины теплоты увлажнения для каолинита и монтмориллонита, насыщенного различными катионами, и для образца иллита даны в табл. 25. Величины для аттапульгита, приведенные в табл. 24, лишь немного меньше, чем для монтмориллонита.

Таблица 25

**Величины теплоты увлажнения для каолинита, монтмориллонита
и иллита (в кал/г)**

Ссылка	Каолинит				Монтмориллонит				Иллит природный	
	природный	Ca ⁺⁺	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	природный	Ca ⁺⁺	H ⁺		Na ⁺
Зиферт [39]	1,45	1,40	1,30	1,22	...	22,1	20,1	12,1	9,1
Энделл, Лус и др. [17]	2,2	22	...	16,1	...
Пармели и Фрехетт [48]	1,9	11,8	4,0

Величины для других глинистых минералов еще не получены, но, несомненно, будут лежать в области между значениями для

монтмориллонита и каолинита. Хлорит, вероятно, будет давать величины более близкие к иллиту, а вермикулит — к монтмориллониту.

Пате [49], Андерсон [50], Джанерт [51] и другие исследователи [39] показали, что теплота увлажнения изменяется в присутствии адсорбированных катионов. В общем она выше для двухвалентных, чем для одновалентных катионов. Джанерт дает ряд $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{H} > \text{Na} > \text{K}$.

Гармон и Фраулини [52] представили данные, показывающие увеличение теплоты увлажнения для каолинита по мере уменьшения размеров его частичек (табл. 26). Это соотношение закономерно, так как теплота увлажнения увеличивается при увеличении площади поверхности с уменьшением размеров частиц. Оно относится и к другим неразбухающим глинистым минералам. В случае минералов с разбухающей решеткой, таких, как монтмориллонит и вермикулит, не будет строгой корреляции с размером частиц, так как суммарная поверхность, теоретически пригодная для сорпции воды, не зависит от размеров частиц. Однако в случае больших элементарных ячеек, как у вермикулита, вероятно, будет существовать некоторое различие в легкости увлажнения поверхности частиц. Поэтому будут иметь место некоторые колебания теплоты увлажнения. Так, поверхность монтмориллонита, удерживающая адсорбированные ионы, например K^+ , не способна полностью адсорбировать воду, что позволяет провести корреляцию для таких монтмориллонитов.

Таблица 26

Зависимость теплоты увлажнения каолинита от размера частиц и емкости обменных катионов, по Гармону и Фраулини [52]

Размер частиц, μ . . .	10—20	5—10	2—4	1—0,5	0,5—0,25	0,25—0,10	0,10—0,05
Теплота увлажнения, кал/г	0,95	0,99	1,15	1,38	1,42	1,87	
Емкость обменных катионов мг-экв на 100 г	2,40	2,60	3,58	3,76	3,88	5,43	9,50

Андерсон и Матсон [53], Бавер [54] и другие указали на связь между емкостью катионного обмена и теплотой увлажнения для ряда природных почв. Монтмориллониты с очень высокой емкостью катионного обмена дают высокое значение теплоты увлажнения, каолиниты с низкой емкостью дают низкое значение, иллит — промежуточное значение. Почвы, состоящие из одного или из смеси обычных глинистых минералов, будут показывать некоторое определенное соотношение емкости кати-

онного обмена и теплоты увлажнения. Существование строгой корреляции между этими двумя свойствами в серии природных почв сомнительно, так как другие факторы, такие, как размер частиц и природа адсорбированных катионов, будут влиять на развитие теплоты увлажнения.

Причина, обуславливающая теплоту увлажнения. Берендс [55] предлагает объяснять теплоту увлажнения сжатием воды у адсорбирующей поверхности, капиллярным уплотнением и т. д. Большинство исследователей считают, что это явление обуславливается двумя факторами: 1) изменением состояния воды, непосредственно прилегающей к адсорбирующей поверхности, и 2) возможной гидратацией адсорбированных ионов. По мнению Бавера и Винтеркорна [56], развитие ориентировки молекул воды в адсорбированной воде является причиной теплоты увлажнения.

Джанерт [45] показал, что теплота увлажнения, вычисленная на один эквивалент, является только частью суммарной теплоты гидратации различных катионов в разбавленных растворах. Это объясняется тем, что ионы не вполне свободны и поэтому способны гидратироваться только частично. Согласно Джанерту, отношение теплоты увлажнения к теплоте гидратации для различных ионов таково: для H-глин 1 : 11,5, для Mg-глин 1 : 9, для Ca-глин 1 : 7, для K-глин 1 : 5,1 и для Na-глин 1 : 4,9. Гидратационный ион является главной причиной теплоты увлажнения.

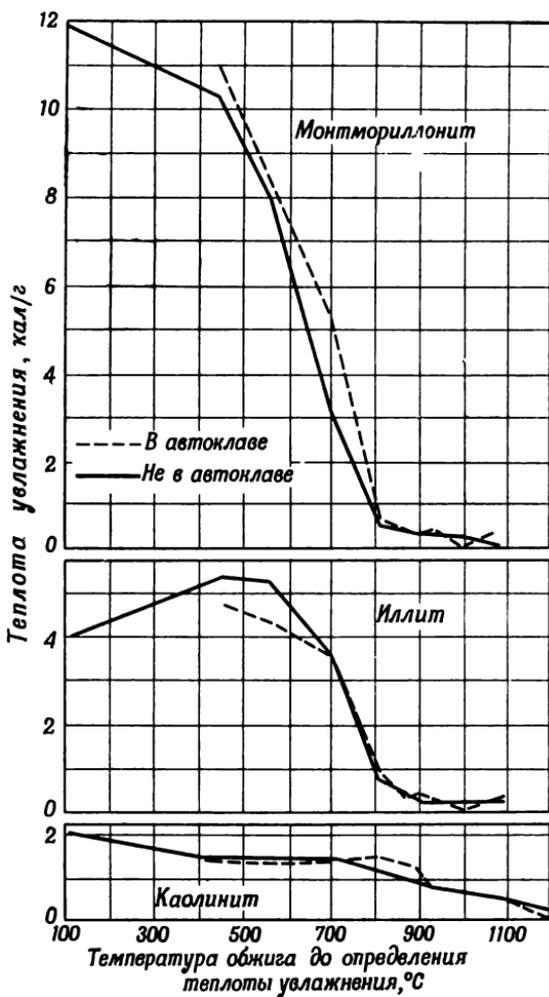
Зиферт [39] подсчитал теплоту, развиваемую на миллиэквивалент катиона. Катион, адсорбированный каолинитом, развивает большую теплоту, чем тот же катион, адсорбированный монтмориллонитом. Так как в монтмориллоните поверхность, не занятая катионами, меньше, Зиферт заключил, что теплота увлажнения, создаваемая поверхностью, больше теплоты, которая создается гидратацией катионов.

Повидимому, относительные значения поверхности и гидратации катионов различны для различных глинистых минералов и различных адсорбированных катионов. Оба эти фактора одинаково важны.

Теплота увлажнения в растворах электролитов. Зиферт [39] показал, что при увлажнении водородного каолинита 0,1-нормального раствора NaOH или 0,015-нормального раствора Ca(OH)₂ увеличение теплоты на 0,2 кал/г больше, чем при увлажнении чистой водой. Это увеличение, вероятно, создается частичной нейтрализацией кислой глины основаниями. Однако теплота увлажнения Na-каолинита NaOH и K-каолинита в KOH равна теплоте, которая развивается при увлажнении в воде. До некоторой степени сходный результат был получен Зифертом для монтмориллонитовых глин. Объяснить это явление трудно. Возможно,

оно является результатом большей дисперсности глинистых частиц в щелочных растворах.

Эффект обжига. На фиг. 64 (по Пармели и Фрехетту [48]) показано отношение теплоты увлажнения к температуре обжига для



Фиг. 64. Теплота увлажнения обожженных глинистых минералов (по Пармели и Фрехетту [48]).

монтмориллонита, каолинита и иллита. В случае монтмориллонита имеет место резкое понижение теплоты увлажнения после

обжига при температуре, когда гидроксильная вода уходит из решетки. Иллит показывает небольшое увеличение теплоты увлажнения при обжиге вплоть до 450°. После этой температуры, необходимой для удаления гидроксильной воды, теплота увлажнения уменьшается. Каолинит обнаруживает слабое понижение количества выделяемой теплоты при нагревании до температуры несколько выше, чем та, которая нужна для удаления гидроксильной воды. Данные, приведенные Миллером и др. [46] (табл. 24), показывают, что теплота увлажнения аттапульгита сильно увеличивается при обжиге вплоть до 550°, а затем уменьшается, так что после обжига при 900° получается та же величина, что и для непрокаленного минерала. Причина изменения теплоты увлажнения различных глин при температуре удаления гидроксильной воды неясна. Необходимы дополнительные экспериментальные данные для объяснения величин теплоты увлажнения обожженных глин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 1848—1906 (1917).
2. Terzaghi K., The physical properties of clays, *Tech. Eng. News MIT*, **9**, 10, 11, 36 (1928).
3. Hardy W. B., Friction, surface energy and lubrication, *Colloid Chemistry*, J. Alexander, ed., **1**, 301—330, Reinhold, New York (1926).
4. Baver L. D., Winterkorn H. W., Sorption of liquids by soil colloids, II, Surface behavior in the hydration of clays, *Soil Sci.*, **40**, 403—418 (1936).
5. Winterkorn H. W., The condition of water in porous systems, *Soil Sci.*, **55**, 109—115 (1943).
6. Grim R. E., Cuthbert F. L., Some clay-water properties of certain clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 90—95 (1945).
7. Macey H. H., Clay-water relationships and the internal mechanism of Drying, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **41**, 73—121 (1942).
8. Bernal J. D., Fowler A. H., A theory of water and ionic solution with particular reference to hydroxyl ions, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515—548 (1933).
9. Bernal J. D., Megaw H. D., The function of hydrogen in intermolecular forces, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **151**, 384—420 (1935).
10. Hendricks S. B., Jefferson M. E., Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays, *Am. Min.*, **23**, 863—875 (1938).
11. Hofmann U., Hausdorf A., Kristallstruktur und innerkristalline Quellung der Montmorillonits, *Z. Krist.*, **104**, 265—293 (1942).
12. Mackenzie R. C., Some notes on the hydration of montmorillonite, *Min. Soc. Gr. Britain Clay Min. Bull.* **4**, 115—120 (1950).

13. Walker G. F., Water layers in vermiculite, *Nature*, **163**, 726 (1949).
14. Williamson W. O., The physical relationship between clay and water, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **50**, 10—34 (1951).
15. Forslind E., The crystal structure and water absorption of the clay minerals, *Trans. 1st Intern. Ceram. Congr.*, 99—110 (1948).
16. DeWit C. T., Arens P. L., Moisture content and density of some clay minerals and some remarks on the hydration patterns of clay, *Trans. 4th Intern. Congr., Soil Sci.*, **2**, 59—62 (1950).
17. Barshad L., The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite, *Am. Min.*, **34**, 675—684 (1949).
18. Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T., Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various ions, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1457—1464 (1940).
19. Mering J., The hydration of montmorillonite, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 205—219 (1946).
20. Tscapek W., The density of absorbed water in soils, *Z. Pflanzenernähr. Düngung u. Bodenkd.*, **34**, 265—271 (1934).
21. Hauser E., Le Beau D. S., Studies of colloidal clay, I, *J. Phys. Chem.*, **42**, 1031—1050 (1938).
22. Nitzsche W., On the structure of the hydration hull of inorganic soil colloids, *Kolloid-Z.*, **93**, 110—115 (1940).
23. Gieseking J. E., The clay minerals in soils, *Advances in Agron.*, **1**, 159—202 (1949).
24. Cross P. C., Burnham P., Leighton P. A., The raman spectrum and the structure of water, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1134—1147 (1937).
25. Fowler A. H., Bernal J. D., Notes on the pseudo crystalline structure of water, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 1049—1056 (1933).
26. Grim R. E., Cuthbert F. L., The bonding action of clays, I, Clays in green molding sands, *Illinois State Geod. Surv. Rept. Invest. 102* (1945).
27. Grim R. E., Some fundamental factors influencing the properties of soil materials, *Proc. 2d Intern. Congr. Soil Mech.*, **3**, 8—12 (1948).
28. Russell E. W., Soil structure, *Imp. Bur. Soil Sci. Tech. Commun. 37* (1938).
29. Bodman G. B., Day P. R., Freezing points of a group of california soils and their extracted clays, *Soil Sci.*, **55**, 225—246 (1943).
30. Houwink R., Elasticity, plasticity and structure of matter, Cambridge, New York, 1937.
31. Mattson S., Laws of soil colloidal behavior, VII, form and function of water, *Soil Sci.*, **33**, 301—322 (1932).
32. Jaeger F. M., Viscosity of liquids in connection with their chemical and physical constitution, *Verhandel. Koninkl. Nederland. Akad. Wetenschap. Afdel. Natuurk.*, Sec. II, **16** (1938).
33. Spiel S., Effect of adsorbed electrolytes on the properties of monodisperse clay-water systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 33—38 (1940).

34. Grim R. E., Cuthbert F. L., The bondig action of clays, II clays in dry molding sands, *Illinois State Geod. Surv. Rept. Invest.*, 110 (1946).
35. Sullivan J. D., Physical chemical control of properties of clays, *Trans. Electrochem. Soc.*, 75, 71—98 (1939).
36. Forslind E., Some remarks on the interaction between the exchangeable ions and the adsorbed water layers in montmorillonite, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, 1, 110—113 (1950).
37. Walker G. F., Vermiculite and some related mixed-layer minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. VII, 223, *Min. Soc. Great Britain Monograph* (1951).
38. Barshad I., Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base-exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves and water content, *Am. Min.*, 33, 655—678 (1948).
39. Siefert A. C., Studies on the hydration of clays, Ph. D. thesis, Pennsylvania State College, 1912.
40. Bradley W. F., Clark G. F., Grim R. E., A study of the behavior of montmorillonite on wetting, *Z. Krist.*, 97, 216—222 (1937).
41. Hofmann U., Neues aus der Chemie des Tons, *Die Chemie*, 55, 283—294 (1942).
42. Giesecking J. E., Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nonttronite type of clay mineral, *Soil Sci.*, 47, 1—14 (1939).
43. Hendricks S. B., Base exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals Forces, *J. Phys. Chem.*, 46, 65—81 (1941).
44. Grim R. E., Allaway W. H., Cuthbert F. L., Reaction of different clay minerals with some cations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30, 137—142 (1947).
45. Janert H., The application of heat of wetting measurements to soil research problems, *J. Agr. Sci.*, 24, 136—150 (1934).
46. Miller J. G., Heinemann H., McCarter W. S. W., Heat of wetting of activated bauxite and attapulgus clay, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 151—153 (1950).
47. Endell K., Loos W., Meischeider H., Beng V., Ueber Zusammenhänge zwischen Wasseraushalt der Tonminerale und Boden physikalischen Eigenschaften, *Inst. Deut. Forsh. Bodenmechanik*, 5 (1938).
48. Parmelee C. W., Frechette D., Heat of wetting values of fired and unfired clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, 25, 108—112 (1942).
49. Pate W. N., The influence of the amount and nature of the replaceable bases upon the heat of wetting of soils colloids, *Soil Sci.*, 20, 329—375 (1925).
50. Anderson M. S., The influence of substituted cations on the properties of soil colloids, *J. Agr. Research*, 38, 565—584 (1929).
51. Janert H., Cation exchange and water adsorption in soils, *Z. Pflanzenernähr. Düngung u. Bodenk. A.*, 34, 100—108 (1934).

52. Harmon C. G., Fraulini F., Properties of kaolinite as a function of its particle size, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 252—258 (1940).
53. Anderson M. S., Mattson S., Properties of soil colloidal material, *U. S. Dept. Agr. Bull.* **1452** (1926).
54. Baver L. D., The effect of the amount and nature of exchangeable cations on the structure of a colloidal clay, *Missouri Agr. Expt. Stat., Research Bull.* **129** (1929).
55. Behrends W. U., The relation between the surface, hygroscopicity and heat of wetting of soils, *Z. Pflanzenernähr. Düngung u. Bodenk.*, **40**, 225—309 (1935).
56. Baver L. D., Winterkorn H., Sorption of liquids by soil colloids, II, *Soil Sci.*, **40**, 403—418 (1936).

Дополнительная литература

- Alexander L. T., Shaw T. M., Determination of ice-water relationships by measurement of dielectric constant changes, *J. Phys. Chem.*, **41**, 955—960 (1937).
- Bangham D. H., Mosallam S., The adsorption of vapours at the plane surfaces of mica, II, Heats of adsorption and the structure of multi-molecular films, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **156**, 558—571 (1938).
- Baver L. D., *Soil Physics*, Wiley, New York (1940).
- Bouyoucos G. J., State in which the hygroscopic moisture exists in soils as indicated by its determination with alcohol, *Soil Sci.*, **41**, 443—447 (1936).
- Brasseur H., Water of hydration in crystals, *Assoc. Franç. Avance. Sci. Liège*, 339—342 (1939).
- Buergers J. M., Introductory remarks on recent investigations concerning the structure of liquids, Second report on viscosity and plasticity, Noord Hollandsche uitgevers maatschaappi, Amsterdam, 1938.
- Carlson H., Mueller G., On the behavior of ethereal oils and their constituents on clay and related substances, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **71**, 863—870 (1938).
- Денисов П. Л., Незамерзающие глинистые растворы, *Азерб. нефтян. хозяйство*, 31—32 (1941).
- Думанский А. В., Теплоты смачивания и гидрофильность дисперсных систем, *Коллоидный журнал*, **12**, 319—325 (1950).
- East W. H., Fundamental study of clays, X, Water films in monodisperse kaolinite fractions, *J. Am. Ceram. Soc.*, **33**, 211—218 (1950).
- Endell K., Vageler P., Der Kationen- und Wasseraushalt keramischer Tone im rohen Zustand, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **13**, 377—411 (1932).
- Freundlich H., Schmidt U., Lindau G., Ueber die Thixotropie von Bentonit-Suspensions, *Kolloid-Beihefte*, **36**, 3—81 (1932).
- Hofmann U., Ueber die Grundlagen der Plastizität der Kaoline und Tone. *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **29**, 21—32 (1949).

- Kapp L. C., The approximate size of soil particles at which the heat of wetting is manifest, *Soil Sci.*, 401—412 (1930).
- Keppeler G., Neuere Untersuchungen über Tonmineralien, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 19, 159—176 (1938).
- Kiefe C., Sur les possibilités de liaisons et d'orientation des molécules d'un liquide sur un solide, Epitaxie entre la kaolinite et l'eau, mimeographed, Paris, 1947.
- Кистер Е. Г., Разбухание глин, *Нефтяное хозяйство*, 25, 23—27 (1948).
- Longuet-Escard J., The effect of progressive dehydration of the area of the surface of montmorillonites, *J. Chim. Phys.*, 47, 113—117 (1950).
- Маковер В., Shaw T., Alexander L. T., The specific surface and density of some soils and their colloids, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 2, 101—108 (1937).
- Nagelschmidt G., On the lattice shrinkage and structure of montmorillonite, *Z. Krist.*, 93, 481—487 (1936).
- Norton F. H., Johnson A. L., Fundamental study of clays, V, Nature of water films in plastic clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, 27, 77—80 (1944).
- Puri A. N., Hoon R. C., Physical characteristics of soils, III, Heat of wetting, *Soil Sci.*, 47, 415—423 (1939).
- Rideal E. K., How crystals grow, *Nature*, 164, 303—305 (1949).
- Rios E. G., Vivaldi J. L., Silicates of laminar structure, I, Hydration, *Anales Fis. y Quim. (Madrid) B*, 45, 291—342 (1949).
- Schwarz F., Heat of wetting of clays, *Sprechsaal*, 82, 24—25 (1949).
- Sonders L. R., Enright D. P., Weyl W. A., Wettability, a function of the polarizability of the surface ions, *Penn. State Coll. Min. Ind. Expt. Stat. Tech. Rept.* 12, N. R. 32—265 (1949).
- Vageler P., Alten F., Böden des Nil und Gash, *Z. Pflanzenernähr. Düngung u. Bodenk.*, 21, 335—345 (1931).

ГЛАВА 9

ДЕГИДРАТАЦИЯ, РЕГИДРАТАЦИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Дегидратацией называется потеря содержащейся в глинистых минералах воды, как адсорбированной, так и межслоевой, или гидроксильной, входящей в структуру кристаллической решетки. Изучение процесса дегидратации связано с определением количества выделившейся воды, температуры, при которой происходит ее выделение, скорости обезвоживания и выделившейся при этом энергии. Дегидратация часто вызывает значительные изменения в структуре глинистых минералов, поэтому явления, происходящие при нагревании глинистых минералов, не могут рассматриваться отдельно от процесса обезвоживания. Изменения глинистых минералов при нагревании до сравнительно высоких температур могут быть связаны не только с процессами обезвоживания. Однако эти изменения будут также рассмотрены в настоящей главе.

Некоторые глинистые минералы после нагревания до определенной температуры способны при остывании снова поглощать выделенную воду. Такие свойства регидратации будут рассмотрены ниже.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Можно применять различные методы исследования гидратных свойств глинистых минералов. Поскольку каждый метод является дополнением другого, желательно применять комплексное исследование, особенно в тех случаях, когда важно выявить фазовые изменения. Для таких исследований необходимо сочетание рентгеновского метода с некоторыми другими методами исследования.

Определение содержания воды в зависимости от давления паров. Этот метод применялся Томасом [1], Пури [2], Куроном [3], Александером и Харингом [4] и другими исследователями почв. Высушенные на воздухе образцы помещались в условия, в которых они поглощали различные количества влаги; составлялись кривые содержания воды в зависимости от давления пара. Возможно, как указал Нагельшмидт [5], в изменении содержания влаги обменные ионы играют значительно большую роль, чем сами глинистые минералы. Этот метод применялся для весьма ограниченного количества мономинеральных образцов; только

дальнейшие исследования смогут показать ценность его для познания глинистых минералов.

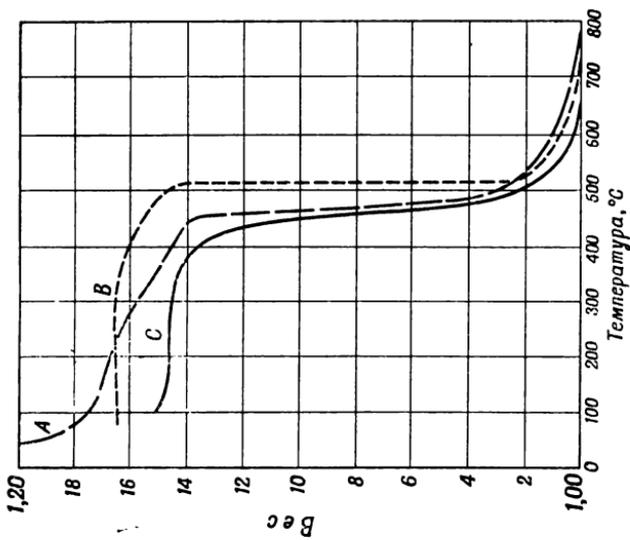
Кривые обезвоживания. По этому методу определяется потеря веса вещества в процессе его нагревания до высоких температур и вычерчивается кривая зависимости изменения веса от температуры. Существуют различные варианты этого метода.

1) Образец нагревается при заданной температуре до тех пор, пока не наступит равновесие; затем он нагревается при более высокой температуре и выдерживается опять до постоянного веса. Процесс ступенчатого обезвоживания повторяется при все более и более высоких температурах, пока вес образца не будет оставаться постоянным при изменении температуры нагревания. Такой метод использовали Наттинг [6], Росс и Керр [7, 8], Келли [9] и другие исследователи [10, 11]. Полученные результаты для различных глинистых минералов приведены на фиг. 65—69. Различные исследователи, как это видно на приведенных фигурах, изображают полученные ими данные по обезвоживанию по-разному.

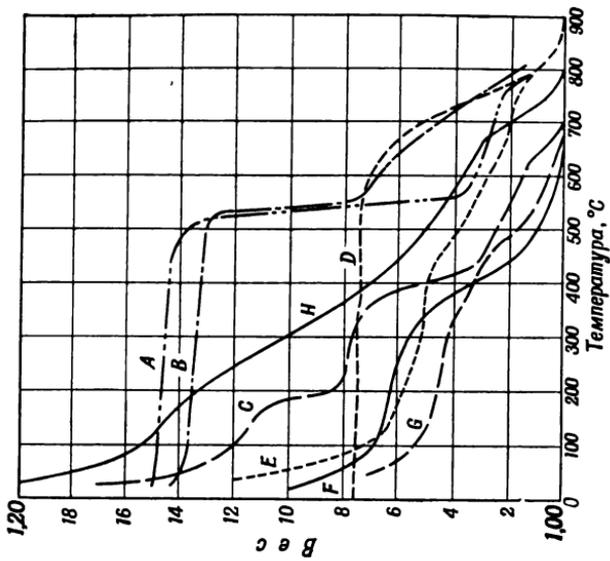
2) Образец можно нагревать непрерывно при постоянной скорости возрастания температуры, которая у различных исследователей изменялась от 5° в час до 10° в минуту. Потеря веса отсчитывается при каждой температуре. Образцы взвешиваются горячими. Мижен [12] и Лоншамбон [13] особенно широко применяли такой метод; их результаты для некоторых глинистых минералов показаны на фиг. 70. При этом методе условия равновесия при какой-либо определенной температуре полностью не достигаются.

В обоих описанных выше методах влажность воздуха должна быть постоянной, поскольку изменения ее влияют на результаты исследования. По мнению Нагельшмидта [5], потеря веса одного минерала при нагревании не зависит от присутствия второго минерала и кривая обезвоживания смеси будет такая же, как и суммарная кривая для отдельных минералов в смеси. Это предположение не доказано. Данные дифференциальных термических анализов (см. стр. 246) показали, что такое предположение может быть верно лишь для некоторых смесей.

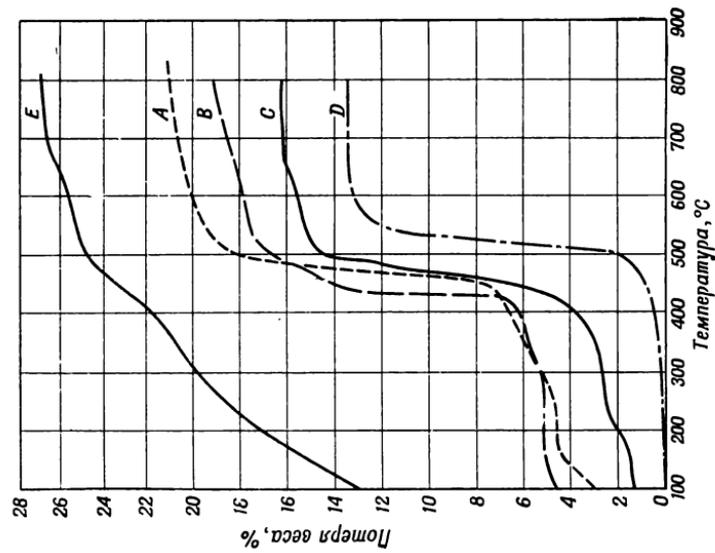
В природных глинах, состоящих не только из одних глинистых минералов, потеря веса при нагревании бывает вызвана и другими причинами. Может происходить выделение CO_2 из карбонатов или каких-либо других летучих компонентов, содержащихся в неглинистых минералах. Если в образце присутствует двухвалентное железо или марганец, их окисление при нагревании образца вызывает увеличение веса, в связи с чем будут получены заниженные результаты по определению потери воды. На результаты обезвоживания, так же как на результаты дифференциальных термических анализов, влияют такие особенности минералов, как размер зерен, степень окристаллизованности, природа адсор-



Фиг. 65. Кривые обезвоживания (по Наттингу [6]). При составлении кривых за основной вес принят вес при 800°. А — галлуазит, Льеж, Бельгия; В — каолинит, Ион, Калифорния; С — аноксит, река Мокеламне, Калифорния.

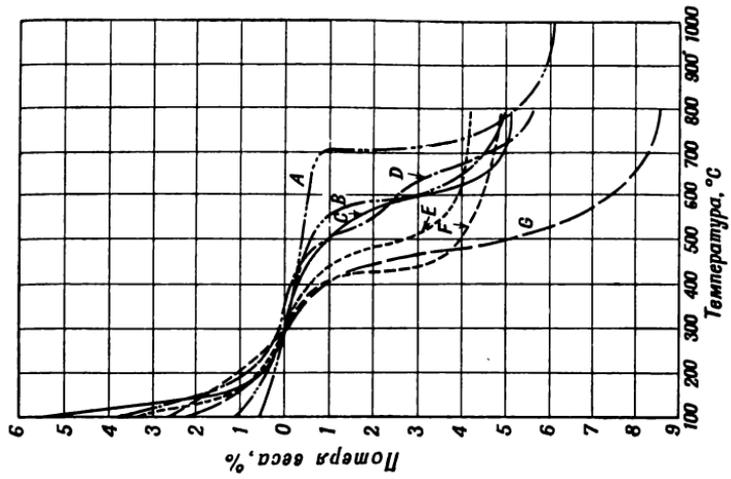


Фиг. 66. Кривые обезвоживания (по Наттингу [6]). При составлении кривых за основной вес взят вес в интервале от 700 до 900°. А — пенни, хребет Паралайс, Невада; В — хлорит, Давид, Виргиния; С — палагорскит (горная кожа), Монтана; D — серицит, Принс-Руперт, Британская Колумбия; E — вермикулит, Северная Каролина; F — иллит, Фитшен, Иллинойс; G — глаукоцит, Льежная Верфь, Мэриленд; H — сепиолит, Малая Азия.



Фиг. 67. Кривые обезвоживания (по Россу и Керру [7, 8]).

A — галлуазит, Льеж, Бельгия; B — галлуазит, округ Адамс, Огайо; C — галлуазит, Хикори, Северная Каролина; D — каолинит, Ион, Калифорния; E — аллофан, Мурфилл, Кентукки.

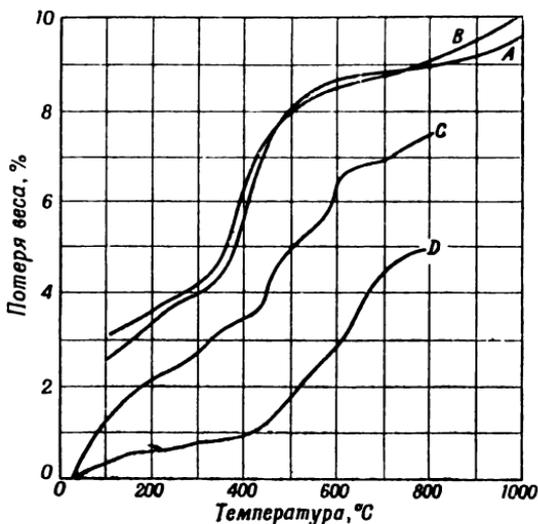


Фиг. 68. Кривые обезвоживания (по Россу и Хендриксу [10]).

A — гекторит, Гектор, Калифорния; B — монтмориллонит, Белл-Фуриш, Южная Дакота; C — монтмориллонит, Татагила, Мексика; D — монтмориллонит, Монтмориллон, Франция; E — нонтронит, Спокан, Вашингтон; F — нонтронит, Санди-Ридж, Южная Каролина; G — монтмориллонит, Понтоток, Миссисипи.

бированных ионов и т. д. Эти факторы будут рассмотрены ниже вместе со свойствами дегидратации отдельных минералов.

Дифференциальный термический анализ. Методом дифференциального термического анализа с помощью соответствующей аппаратуры можно определить температуру, при которой происходят термические реакции в веществе при постепенном и непрерывном нагревании его до



Фиг. 69. Кривые обезвоживания (по Гриму, Брью и Брэдли [11]).

A — иллит, Жилд, округ Калхун, Иллинойс; B — иллит, Фитсен, округ Вермиллон, Иллинойс; C — мусковит, очень тонкозернистый; D — мусковит, 100 меш (крупнее, чем C).

ских соединений и любых веществ, у которых при нагревании наблюдаются термические реакции, начинающиеся внезапно и протекающие в сравнительно коротком температурном интервале. При исследовании глинистых минералов он полезен не только для изучения высокотемпературных реакций, но и для исследования процесса обезвоживания.

Результаты дифференциального термического анализа выражаются в виде непрерывной кривой, на которой зарегистрированы термические реакции, протекающие при соответствующей температуре печи. Принято, что при эндотермических реакциях кривая резко отклоняется вниз, а при экзотермических — вверх от горизонтальной нулевой линии. Амплитуда отклонения дифференциальной кривой от нулевой линии отражает разницу температур образца и печи при какой-либо заданной температуре и является показателем интенсивности термической реакции.

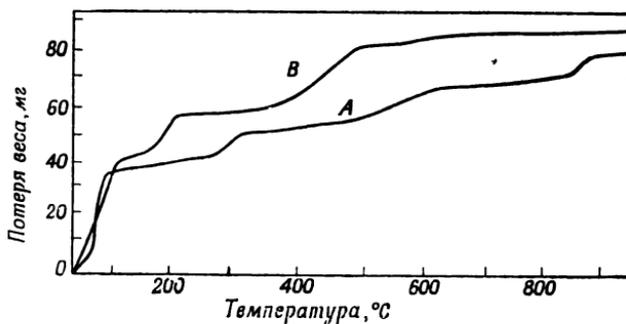
высокой температуры, а также интенсивность и общий характер таких реакций. В случае глинистых минералов дифференциальные термические анализы показывают характерные эндотермические реакции, вызванные обезвоживанием и разрушением кристаллической структуры, и экзотермические реакции, вызванные образованием новых фаз при более высоких температурах.

Этот метод применяется не только для исследования глины, но и для исследования карбонатов, гидратов, сульфидов, органиче-

На фиг. 71—76 приведены дифференциальные кривые нагревания различных глинистых минералов.

История метода. Ле Шателье [14] впервые в 1887 г. применил простой прибор для измерения и записи термических реакций, происходящих в материале при нагревании. Полученные данные он использовал при исследовании глинистых материалов.

В 1910 г. этот метод впервые был использован при изучении глин. В этот ранний период процедура исследования сводилась к следующему: вещество помещалось в маленький платиновый тигель; в центре исследуемого вещества помещался горячий спай термопары. Тигель с веществом и термопарой помещались в печь



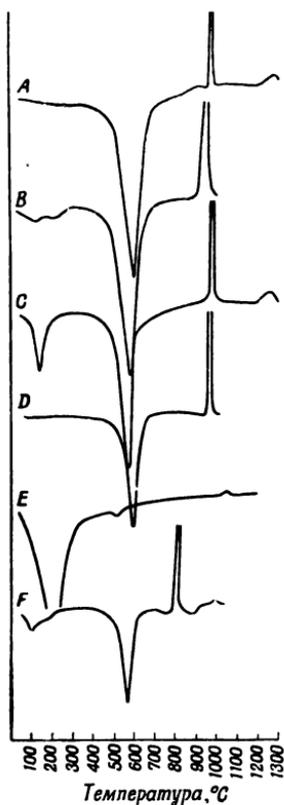
Фиг. 70. Кривые потери веса при обезвоживании.

А — септолит (по Мижену [12]); В — палыгорскит (по Лоншмболу [13]).

и нагревались быстро и относительно равномерно. Термопара была присоединена к гальванометру, показания которого периодически через короткие интервалы отсчитывались визуально или записывались фотографическим путем. Термические реакции в испытуемом веществе вызывали отклонения в показаниях гальванометра, что обнаруживалось при сравнении с показаниями, полученными в тех же условиях, но без образца. Запись выявляла термические реакции в веществе, наложенные на кривые нагревания холостого хода печи. Примеры таких записей показаны на фиг. 77.

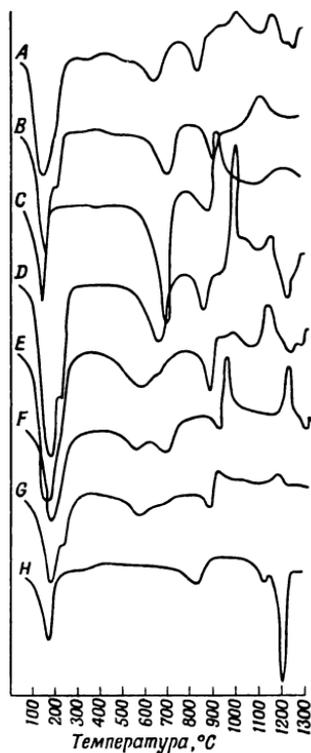
В 1899 г. Робертс-Аустен [15] впервые применил метод дифференциальной термопары для измерения разности температур между испытуемым веществом и соответствующим эталоном, а в 1908 г. Бургесс [16] предложил простую и вполне пригодную схему дифференциальной термопары. После работы Робертса-Аустена дифференциальную термопару стали широко использовать в металлургии, но лишь в 1913 г. Феннер [17] первый применил ее в своих работах для исследования устойчивых равновесий

в силикатных минералах¹. Методика, предложенная Феннером, широко используется и в настоящее время при дифференциальных термических анализах минералов. Она претерпела лишь незначительные изменения и усовершенствования. Вслед за исследованиями Феннера этот метод применялся Крачеком [18] и др. [19]



Фиг. 71. Дифференциальные кривые нагревания. Шкала В.

А — каолинит, Джорджия, хорошо окристаллизованный; В — каолинит, Иллинойс, плохо окристаллизованный; С — волный галлаузит, Индиана; D — аноксит, Ион, Калифорния; E — аллофан, Белфорд, Индиана; F — аллофан, Ийо, Японии.



Фиг. 72. Дифференциальные кривые нагревания. Шкала А.

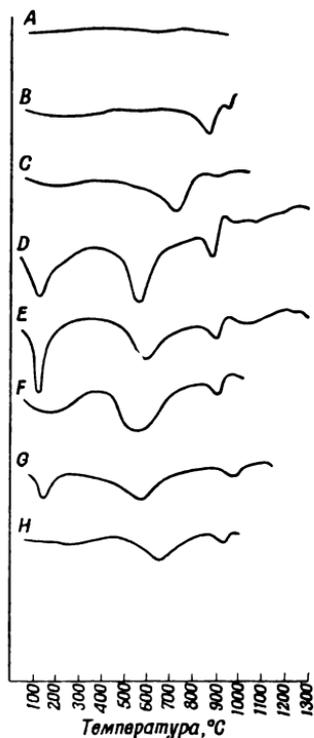
А — монтмориллонит, Отей, Калифорния; В — монтмориллонит, Тата-тилла, Мексика; С — монтмориллонит, Аптон, Вайоминг; D — монтмориллонит, Чето, Аризона; E — монтмориллонит, Понтоток, Миссисипи; F — монтмориллонит, Палмер, Арканзас; G — нонтронит, округ Говард, Арканзас; H — гекторит, Гектор, Калифорния.

¹ С 1901 г. данный метод начал применяться в России в Петербургском Политехническом институте Н. С. Курнаковым и его учениками. В 1903 г. в Юрьеве Ф. Ю. Левинсон-Лессингом совместно с И. В. Культашевичем было проведено исследование равновесий в силикатной системе. — *Прим. ред.*

при изучении высокотемпературных фазовых изменений, а еще более часто — при изучении минералогического состава глин [20—22]. После блестящих работ Орсея [23], Орсея и Кайер [24]

в 1933—1935 гг. метод дифференциального термического анализа стал применяться при исследовании глинистых минералов многими исследователями в разных странах. Недавно он был с успехом применен при исследовании таких групп минералов, как карбонаты, сульфаты, гидраты и т. д. [25, 26].

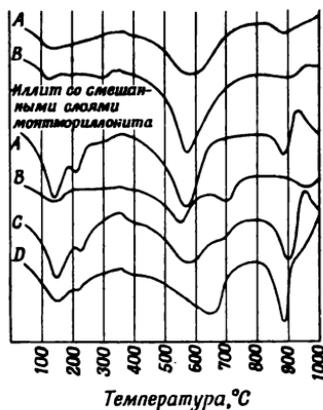
Описание метода. В настоящее время обычно используется



Фиг. 73. Дифференциальные кривые нагревания. Шкала А.

А — биотит, коллекция университета в Иллинойсе; В — мусковит, коллекция университета в Иллинойсе; С — мусковит, Бримен, Калифорния (кроме фракции в один микрон); D — иллит, Фитьен, Иллинойс; E — иллит, округ Грудли, Иллинойс; F — иллит, Тебес, Иллинойс; G — глауконит, Нью-Джерси; H — глауконит, Вашингтон.

Иллит совместно с хлоритом

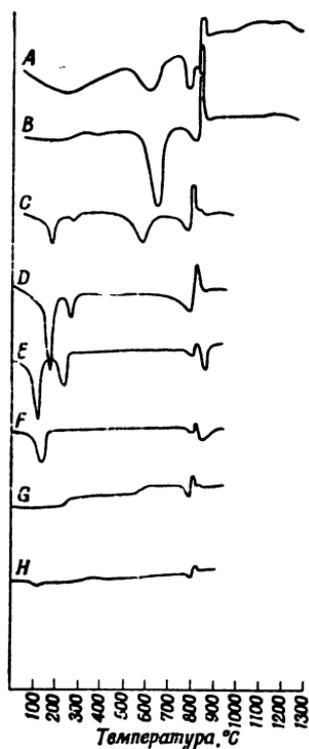


Фиг. 74. Дифференциальные кривые нагревания. Шкала А.

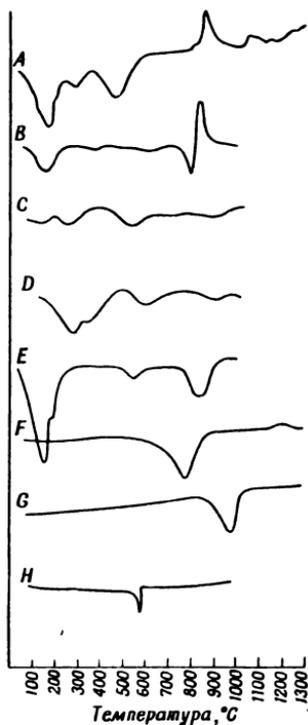
Иллит совместно с хлоритом: А — макукетские сланцы, Иллинойс; В — алевроит, Минфорда, Огайо. Иллит со смешанными слоями монтмориллонита: А — Медвежья Река, Вайоминг; В — Сароспатак, Венгрия (сарошпатит); С — Нуайен с Алье, Франция (бравазит); D — сланцы, Декора, Висконсин.

установка, позволяющая помещать исследуемый образец в одно отверстие тигля, а инертный материал (обычно обожженная окись алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), которая при нагревании до максимальной температуры опыта не дает никаких реакций — в другое. Один спай дифференциальной термопары (фиг. 78, а) находится в центре исследуемого образца, а другой — в центре инертного

вещества. Тигель и термопара помещаются в печь, которая с равномерной скоростью нагревается. Температура инертного вещества равномерно повышается в соответствии с повышением температуры исследуемого образца. Как только в образце произойдет термическая реакция, температура образца станет выше или



Фиг. 75. Дифференциальные кривые нагревания. *A* — прохлорит, Честер, Вермонт; *B* — клинохлор, Брустер, Нью-Йорк; *C* — вермикулит и хлорит, Ленни, Пенсильвания; *D* — вермикулит, Северная Каролина (природный); *E* — вермикулит, Северная Каролина (Ca^{++}); *F* — вермикулит, Северная Каролина (Na^+); *G* — вермикулит, Северная Каролина (NH_4^+); *H* — вермикулит, Северная Каролина (K^+). Кривые от *C* до *H*, по Баршаду [82]; вертикальная шкала несколько меньшая, чем для других кривых. Шкала *B* для кривых *A* и *B*.

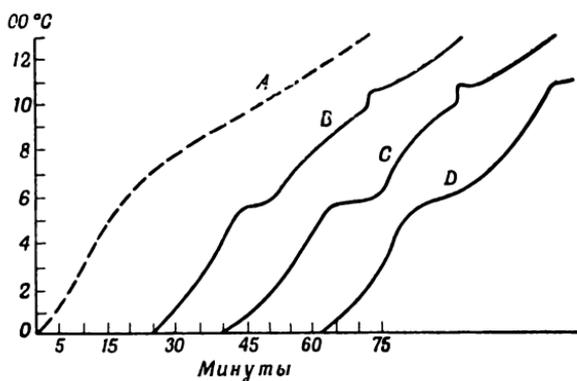


Фиг. 76. Дифференциальные кривые нагревания. Шкала *A*.

A — аттапульгит, Аттапулгес, Джорджия; *B* — сепиолит, Салинель, Франция; *C* — палыгорскит, Северная Африка; *D* — палыгорскит (Кайер [84]); *E* — вермикулит, Аризона; *F* — пирофиллит, Северная Каролина; *G* — тальк, Вермонт; *H* — кварц из коллекции университета в Иллинойсе.

ниже температуры инертного материала в зависимости от того, произошла ли экзотермическая или эндотермическая реакция.

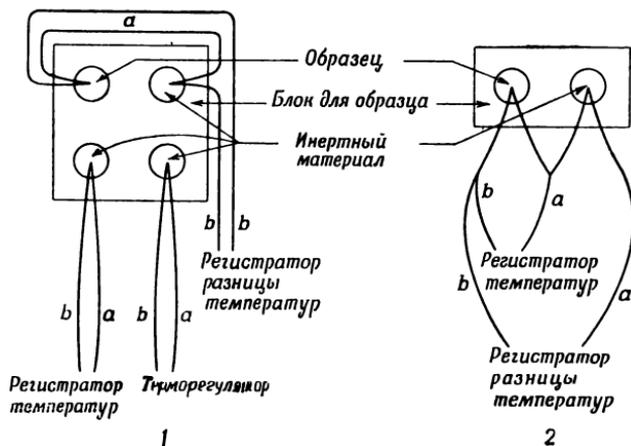
Разница температур сохраняется до конца реакции, пока температура образца не выравняется и снова станет такой же, как и



Фиг. 77. Термические реакции в глинах в зависимости от скорости нагревания печи (по Волину [14а]).

A — кривая нагревания печи; B, C, D — кривые, показывающие скорость нагревания печи с наложенными термическими реакциями глин.

температура печи. Следовательно, через определенные промежутки времени температура одного спая дифференциальной термопары будет отличаться от температуры другого спая и в цепи

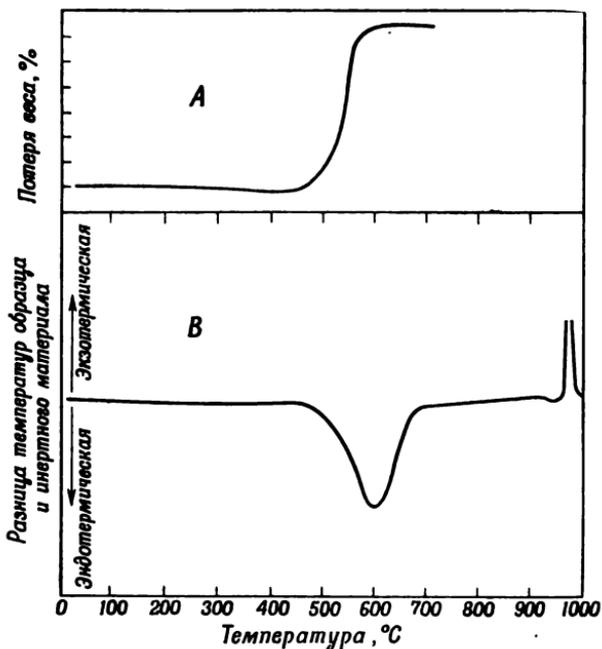


Фиг. 78. Термопары.

1 — применяемая в настоящее время; 2 — применявшаяся при первых работах, иногда используемая и теперь.
с — проволока из платины с 10% родия; b — платиновая проволока.

дифференциальной термопары возникнет электродвижущая сила (э. д. с.), которая является функцией времени или температуры

печи. Запись изменения э. д. с. может производиться вручную при помощи потенциометра или гальванометра, фотографическим путем от зеркального гальванометра, автоматически — при помощи какого-либо электронного приспособления. Если в образце не происходит термической реакции, температура спаев дифференциальной термопары одинакова и никакой разности потенциалов не возникает. Направление тока в цепи зависит от того, выше или



Фиг. 79. Идеализированные дифференциальные кривые нагревания и кривые обезвоживания для каолинита (по Шпиллю и др. [27]).

ниже температура у образца, чем у инертного вещества. Следовательно, записывающий механизм движется в противоположных направлениях при эндо- и экзотермических реакциях.

На фиг. 79 приведены кривая обезвоживания и дифференциальная кривая нагревания каолинита, находящиеся в полном соответствии. Эндотермическая реакция между 500 и 700° очевидно соответствует обезвоживанию минерала. Из сопоставления приведенных кривых видно, что дифференциальный метод является скорее динамическим, чем статическим. Термические реакции не протекают мгновенно и регистрируются как функции времени или как функции температуры печи, которая непрерывно возрастает, пока протекает реакция. Температура, при которой

начинается дегидратация, соответствует началу эндотермической реакции. Температура эндотермического пика меняется в зависимости от ряда факторов, сопутствующих анализу, характера реакции и изучаемого вещества.

Шпиль [27], Керр и Калп [28] и Аренс [29] пытались математически проанализировать метод дифференциального термического анализа. Из описания применяемой аппаратуры, а также факторов, влияющих на результаты, ясно, что метод имеет ограничения, которые не допускают строгой математической обработки полученных результатов.

Недавно подкомитетом Интернационального комитета по изучению глин под председательством Р. С. Маккензи (Абердин, Шотландия) была сделана попытка определить ограничения, присущие этому методу, и установить стандартную методику и аппаратуру. Работа комитета [30] должна помочь усовершенствованию дифференциального термического анализа.

Применяемая аппаратура. В качестве тигля для образца в США употребляется никелевый блок с просверленными отверстиями, вмещающими около 0,5 г образца. Опыт показал, что такие блоки вполне пригодны и дают на термических кривых достаточно резкие и интенсивные пики. В Англии широко применяются керамические тигли. Гримшоу и др. [31] утверждают, что они более удобны, так как дают более интенсивные и четкие пики термических реакций благодаря более медленному распространению температуры между испытуемым образцом и окружающим материалом в силу низкой теплопроводности керамического материала. Гримшоу [31] использовал тигель из перекристаллизованного глинозема, смешанного с небольшим количеством глины, прокаленной при 1600°. В ранних работах Ле Шателье [14] для помещения образца были использованы платиновые тигли. По мнению Грувера [32], образцы следует помещать в тонкостенный платиновый тигель, так как высокая теплопроводность металла позволяет веществу быстро нагреваться до температуры печи, а тонкие стенки обладают малой теплоемкостью. В противоположность Гримшоу Грувер считает, что тигель с толстыми стенками и более высокой теплоемкостью действует как резервуар тепла и стремится понизить интенсивность и четкость некоторых реакций. Аренс [29] утверждает, что керамический тигель дает более резкие эндотермические пики и менее резкие экзотермические, а никелевый тигель дает сравнительно меньшие эндотермические пики и более резкие экзотермические. Возможно, для различных образцов следует применять различные типы тиглей.

На фиг. 78, 1 приведена схема наиболее широко применяемой в настоящее время термопары с дополнительной термопарой для измерения температуры печи при ее градуировке. На фиг. 78, 2 приведена схема термопары, впервые примененной

Феннером [17] и все еще употребляемой некоторыми исследователями, особенно в Европе. В последней схеме за отсчетную температуру чаще всего принимается температура образца.

Маккензи [30], а позже Аренс [29] показали, что измерение температуры печи непосредственно в образце глины имеет то преимущество, что дает такие показания температуры пика, которые значительно легче сравнивать между собой. Как будет показано ниже, ряд факторов может привести к изменению температуры пика реакции, следовательно, пока нельзя отдать предпочтение какому-либо методу.

Возможно, наилучшие результаты достигаются при градуировке по действительной температуре печи. Первые исследователи применяли термопары из платины с 10% родия; такие типы термопар широко распространены и в наше время. Для многих материалов успешно применялись для температур выше 1000° хромель-алюмелевые термопары. Преимущество их перед термопарами из благородных металлов в том, что они дают более высокую разность потенциалов и, следовательно, большую чувствительность. Крачек [18] применил золото-палладиевую и платино-родиевую термопару, которая также развивает высокую разность потенциалов при высоких температурах. Для того чтобы поддерживать горизонтальное положение нулевой линии дифференциальной кривой нагревания, необходимо, чтобы термопары были одинакового размера и находились в центре как испытуемого образца, так и контрольного вещества. Проволока термопары должна иметь сравнительно небольшой диаметр (около 0,5 мм) для уменьшения потери тепла при прохождении его через проволоку.

Для различных веществ интенсивность термических реакций сильно варьирует. Поэтому важно иметь средства (например, различное сопротивление в цепи дифференциальной термопары), позволяющие изменять и контролировать чувствительность установки. Печь должна быть такой, чтобы можно было достичь желаемой скорости нагрева до максимальной температуры, а ее рабочее пространство должно быть такого размера, чтобы для образца создавалась однородная зона нагрева. Имеется большое разнообразие печей как горизонтальных, так и вертикальных, которые вполне оправдали себя. Выбор типа печи в значительной степени зависит от желания аналитика. Для равномерного нагревания печи применялось большое количество разнообразных кустарных и автоматических типов программных терморегуляторов. Для печей с намоткой из сплавов вполне пригодным оказался автотрансформатор, приводимый в движение мотором посредством замедлителя скорости таким образом, чтобы постепенно и непрерывно повышать вольтаж в печи. Было выпущено много моделей автоматических терморегуляторов, все они также оказались пригодными.

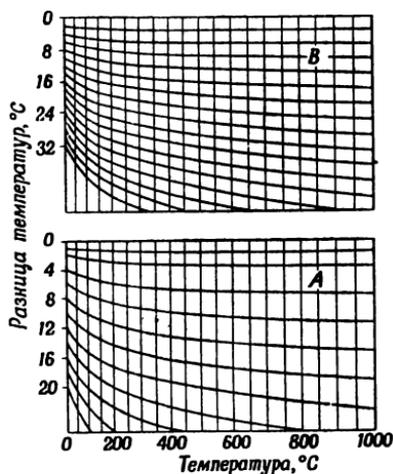
Терморегулятор должен быть специально приспособлен для данной печи. Нужно быть осторожным с автоматическими типами регуляторов, чтобы их импульсы не записывались дифференциальной термопарой.

Отсчеты дифференциальной термопары могут быть получены визуально по гальванометру и потенциометру. Непрерывную запись можно получить фотографическим путем с зеркальным гальванометром или при помощи различных автоматических приспособлений, выпускаемых промышленностью. При использовании термопар из благородных металлов необходимо применять автоматические приспособления с соответственно варьирующей чувствительностью, которые достаточно стабильны и дают надежные отсчеты. Это важно, так как измеряемые разности температур очень малы, и разность потенциалов, полученная от термопар из благородных металлов, также мала. В некоторых лабораториях в качестве регистратора весьма успешно применяется фотоперо с зеркальным гальванометром.

Грим и Роулэнд [33] для своей аппаратуры составили кривые, позволяющие провести корреляцию между высотой термических эффектов, амплитудой размаха кривой и разностью температур во время реакции (фиг. 80). Кривые основываются на измерениях отклонения гальванометра для известных разностей температур. Применяя эти кривые вместе с дифференциальными кривыми, можно измерять разницу в температуре, представленную пиками различной высоты.

Влияние на результаты опыта различных особенностей испытуемого вещества и условий опыта. Как было показано, различие в оборудовании оказывает влияние на результаты дифференциального термического анализа.

Различия в технике проводимого эксперимента, а также характер исследуемого вещества могут вызвать значительное разнообразие дифференциальных кривых нагревания. Температура у спая дифференциальной термопары зависит до некоторой степени от коэффициента температуропроводности материала, в который они помещены. Скорость, с которой точка в горячем теле



Фиг. 80. Шкала для определения разности температур, показываемых пиками дифференциальных кривых нагревания для аппаратов Грима и Роулэнда [33].

Шкала А — серии сопротивления в 100 ом; шкала В — серии сопротивления в 200 ом.

будет охлаждаться при определенных поверхностных условиях, известна как температуропроводность и равна K/dc_p , где K — проводимость, d — плотность и c_p — удельная теплоемкость. Проводимость образца может отличаться от проводимости инертного материала, и, больше того, она может изменяться при нагревании вследствие образования новых фаз при высоких температурах сжигания образца. Такие изменения на дифференциальной кривой будут давать или излом нулевой линии или резкое отклонение кривой (острый изгиб) в зависимости от скорости изменения. На кривой кварца (фиг. 76) благодаря различию в проводимости наблюдается резкий подъем основной линии после превращения α -кварца в β -кварц.

Применяемый инертный материал должен иметь постоянными удельную теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность, как и исследуемый образец. Он также не должен испытывать термических реакций в ходе анализа. В качестве инертного материала наиболее пригодным оказался прокаленный глинозем (α - Al_2O_3); иногда применялась прокаленная глина. Однако прокаленная глина может иметь отличную от природных глин проводимость, следовательно, применяя ее, мы выигрываем очень мало. Кроме того, в прокаленной глине в некоторых случаях происходят термические реакции благодаря обратимым фазовым изменениям.

Образцы обычно помещают в тигель при нормальном давлении. Образец и инертный материал должны быть помещены и подготовлены одним и тем же способом. Значение закладки образца меняется в зависимости от характера материала. Особенно важно это для легких, рыхлых материалов; менее важно для сравнительно тонкозернистого материала с различной величиной зерен, в котором уплотнение происходит естественным путем (Грувер [32]).

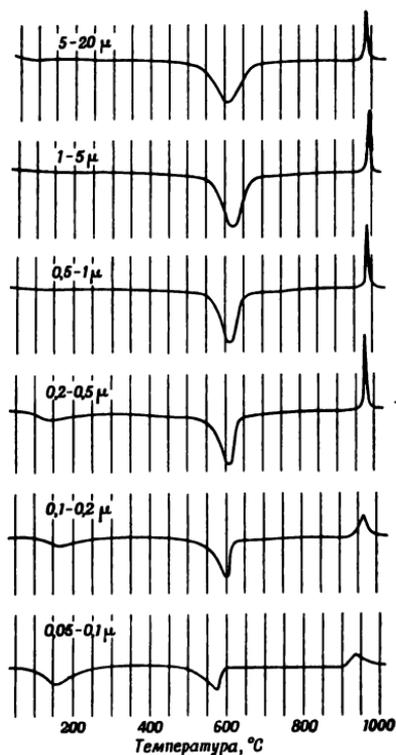
Поскольку рассматривается вопрос об упаковке образца, следует отметить, что распределение в образце частиц различного размера обычно не имеет значения, если материал в целом не очень крупнозернистый (+60 меш) или не очень тонкозернистый (2 μ). Важно знать порядок размера частиц, допускающих соответствующее уплотнение образца.

Согласно Шпилю и др. [27], термические кривые изменяются в зависимости от размера частиц вещества, особенно когда максимальный размер частиц около 2 μ . В общем (фиг. 81) размер термической реакции и температура пиков уменьшаются с уменьшением размера частиц. У некоторых материалов (см. стр. 249) уменьшение размера частиц сопровождается уменьшением степени окристаллизованности, что находит свое отражение на дифференциальных кривых нагревания (приводит к уменьшению интенсивности реакций и понижению температуры пиков). По

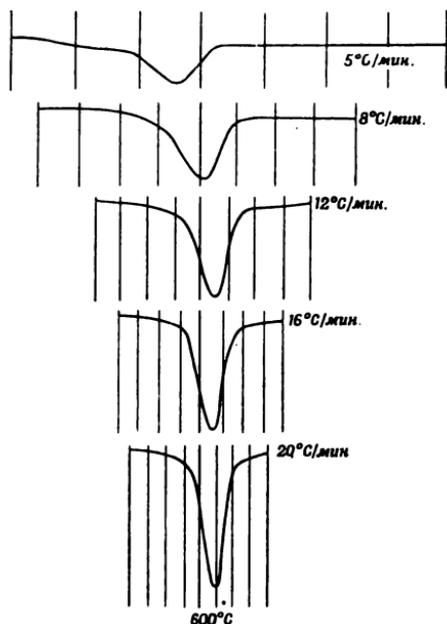
Аренсу [29], если размер частиц немногим больше 20 μ , площадь поверхности частиц слишком мала для того, чтобы реакция обезвоживания происходила достаточно быстро и вызвала заметные эффекты при записи дифференциальной кривой нагревания (Аренс [29]). Реакции, связанные с фазовыми превращениями,

большой частью не зависят от размера частиц.

Аренс [29] исследовал влияние формы и размера отверстия для



Ф и г. 81. Дифференциальные кривые нагревания для каолинита с различной величиной частиц (по Шпилю и др. [27]).



Ф и г. 82. Влияние разной скорости нагревания на эндотермическую реакцию при обезвоживании каолинита (по Шпилю и др. [27]).

образца и положения термопары, помещенной в отверстие, на характер дифференциальной кривой нагревания. По его данным, размер и форма отверстия оказывают значительное влияние на пики реакций, сопровождаемых изменением веса (например, на пики, связанные с обезвоживанием), но мало влияют на пики, образующиеся в результате фазовых изменений. Так, глубокое, узкое отверстие усиливает эндотермическую реакцию при обезвоживании иллита. В низкотемпературной области передача тепла происходит главным образом благодаря проводимости; в высокотемпературной области — за счет излучения. При

размещении спая термопары глубоко в образце, в области низких температур, на дифференциальных кривых возникают довольно резкие эндотермические пики, а в области высоких температур — плоские эндотермические пики. Экзотермические реакции проявляются более четко в том случае, когда контакт термопары погружен глубоко в образец.

Согласно Хортону [34], Шпилю и др. [27], чем медленнее происходит нагревание, тем шире пик и ниже отвечающая ему температура (фиг. 82). При увеличении скорости нагревания увеличивается количество времени, необходимое для достижения температур эндотермических и экзотермических пиков увеличивается высота пиков и температурный интервал, в течение которого происходит реакция. По данным Шпиля, область под кривой данной реакции и температура начала реакции не зависят от скорости нагревания. Аренс [29] обнаружил некоторое изменение области под кривыми в зависимости от скорости нагревания. Многие исследователи показали, что наиболее благоприятной является скорость нагревания от 10 до 15° в мин. Более медленное нагревание понижает резкость реакций, а более быстрое — приводит к появлению ряда перекрытий реакций¹, особенно в образцах, которые состоят из смеси глинистых минералов. Скорость нагревания должна быть одинакова, так как даже самые незначительные изменения ее сказываются на дифференциальной кривой.

Для того чтобы можно было получить воспроизводимые результаты для большого количества образцов, температура воздуха печи должна быть стабильной. Образцы, подвергающиеся окислению, необходимо приготовить и поместить в печь в тех же условиях окисления.

Роулэнд и Джонас [35] показали, как влияют на характер окисления сидерита и, следовательно, на дифференциальные кривые нагревания, кроме температуры печи, такие факторы, как изменение размера частиц, укладка образца, способ закрытия тигля, различные варианты покрытия блока и растворимость образца (фиг. 83).

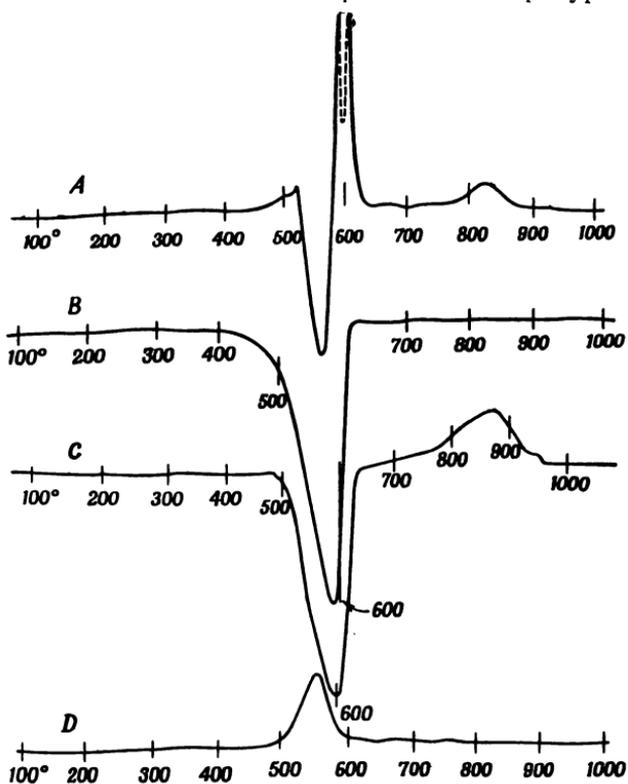
Аренс [29] отметил, что увеличение парциального давления пара в печи может служить причиной значительной задержки реакции обезвоживания. Роулэнд и Левис [36] отметили большое влияние CO_2 из атмосферы нагреваемой печи на начальную температуру диссоциации при нагревании карбонатов.

При исследовании глин, содержащих карбонаты, атмосферы печи обычно наполняют инертным газом, чтобы воспрепятствовать реакции окисления, в результате которой часто возникает

¹ Оптимальная скорость нагревания вещества зависит также от величины навески образца. — *Прим. ред.*

достаточно длительный и сильный экзотермический эффект, маскирующий другие термические реакции в образце.

Шпиль и др. [27] построили ряд кривых для каолинита, смешанного с различными количествами инертного материала. Они показали, что размер и температура пика падают с уменьшением количества каолинита. Таким образом, температура пика не



Фиг. 83. Дифференциальные кривые нагревания для сидерита (по Роуленду и Джонасу [35]).

A — плотно утрамбованный, без чехла, на держателе образца;
B — плотно утрамбованный, без чехла, в атмосфере азота;
C — плотно утрамбованный, с чехлом, на держателе образца;
D — очень тонкозернистый, слабо утрамбованный, без чехла.

является абсолютной величиной, а зависит, кроме всего прочего, от количества вещества, присутствующего в смеси.

Грим [37] показал, что характер дифференциальных кривых нагревания для смесей некоторых минералов зависит в какой-то степени от взаимопроникновения смешанных компонентов. Кривые нагревания, полученные для искусственных смесей, состоящих из частиц диаметром в несколько микрон и больше, значительно отличаются от кривых для смесей, состоящих из

тонко переслаивающихся значительно более мелких частиц, встречающихся в природе. Поэтому эталонные кривые, полученные для искусственных смесей глинистых минералов, часто совершенно не пригодны для сопоставления с кривыми природных глин. В общем с увеличением взаимопроникновения частиц в смесях интенсивность и четкость термических реакций для отдельных компонентов понижается.

Тщательная подготовка материала для анализа и точность его проведения дают возможность получить высококачественные кривые, часто позволяющие произвести даже количественные определения.

Из сказанного выше видно, что точность количественных определений, основанных на данных термического анализа, ограничена. Точность меняется в зависимости от анализируемого вещества, но для многих веществ все-таки можно достичь точности в пределах от 2 до 5%. Количественные определения производятся на основании анализа участков под пиками, которые соответствуют термическим реакциям отдельных компонентов. В некоторых случаях измерить пространство под кривыми весьма трудно, так как реакция не начинается и не кончается внезапно и на кривой нет четкого начала и конца пика. Беркельхеймер [38] и Ден [39] предложили специальные методы для измерения участков под пиками; эти методы применимы для реакций средней интенсивности, а следовательно, и для достаточно четких термических пиков среднего размера.

Чувствительность термического метода различна для различных материалов в зависимости от интенсивности их термических реакций. Такие гидраты, как гидраргиллит, у которых термические реакции резкие, могут быть обнаружены при их содержании в образце меньше 5%, в то время как слюды благодаря низкой интенсивности и отсутствию резкости термических реакций можно обнаружить в образце только при содержании от 10 до 15%.

Идентификация высокотемпературных фаз. Определение фазовых изменений, происходящих при нагревании глинистых минералов, производится почти исключительно методом рентгеновского дифракционного анализа. При прежних исследованиях образцы нагревались до различных температур, охлаждались и затем исследовались. Изобретение высокотемпературных рентгеновских камер позволило получать дифракционную картину у образцов, непосредственно находящихся при высокой температуре. В лаборатории автора прямо в рентгеновской установке смонтирована небольшая печь, так что рентген-спектрометр фиксирует максимумы в то время, когда минералы находятся при повышенной температуре. Современная техника такого рода исследований не только экономит время, но и позволяет избежать

возможных затруднений от фазовых превращений, возникающих при охлаждении. Весьма возможно, что при дальнейшем усовершенствовании техники высокотемпературного рентгеновского исследования фазовых превращений будут получены ценные сведения об образовании минералов при повышенных температурах и о превращениях, происходящих при высоких температурах. Ни один из других методов определения высокотемпературных превращений, кроме петрографического поляризационного микроскопа, не нашел применения. Исключением является работа Комеро, Фишера и Брэдли [40], которые применили электронную микроскопию для обнаружения муллита в нагретом каолините. Петрографическое исследование под микроскопом применяется для определения новой фазы, если она уже вполне развилась и сравнительно изобильна. Если фаза формируется медленно, первоначально образующийся материал часто находится в недостаточном количестве и имеет слишком мелкие размеры для того, чтобы его можно было определить оптическим методом; следовательно, при микроскопическом исследовании нельзя точно установить начало превращения.

АЛЛОФАН

На кривых обезвоживания, полученных Россом и Керром [8] (фиг. 67), видно, что потеря воды у аллофана идет непрерывно; кривые не прерываются и не имеют выступающих изгибов, но наблюдается постепенное уменьшение потери воды при увеличении температуры. От 10 до 15% воды теряется уже около 110° и примерно такое же количество — при более высоких температурах до (около) 1000°. Авторы считают, что кривые обезвоживания аллофана характерны для вещества, в котором вода находится в растворенном состоянии, а не в виде химического соединения. Наттинг [6] приводит кривые обезвоживания для двух образцов аллофана; на одной из них видна постепенная потеря воды, в то время как на другой виден ясный изгиб между 550 и 600°.

Грим и Роулэнд [33] получили дифференциальные кривые нагревания для двух образцов аллофана (фиг. 71), на которых ясно видны эндотермические реакции при низких температурах, соответствующих, по данным обезвоживания, потере воды ниже 110°. На одной из дифференциальных кривых нагревания видна эндотермическая реакция при температуре, при которой предполагают потерю гидроксидов, входящего в решетку. Такого рода реакция и ясный изгиб кривой, по данным Наттинга [6], отражают некоторые структурные особенности данного аллофана, но, возможно, это связано лишь с присутствием какой-либо кристаллической примеси. Кривая другого образца аллофана показывает

очень слабую реакцию выше 300° . Высокотемпературные фазы, образующиеся при нагревании аллофана, повидимому, не исследовались. Поскольку состав аллофана изменяется в очень широких пределах, можно предполагать большие различия в образовании высокотемпературных фаз в различных образцах. О способности аллофана к регидратации сведений нет.

КАОЛИНИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Кривые обезвоживания каолинита приведены на фиг. 65 и 67, а дифференциальные кривые нагревания — на фиг. 71. Согласно Россу и Керру [7], кривые обезвоживания, почти плоские до 400° , показывают незначительную потерю воды при низких температурах. Это вполне согласуется с тем фактом, что на дифференциальных кривых нагревания многих каолинитов отсутствуют какие-либо термические реакции в области низких температур. На дифференциальных кривых плохо окристаллизованных каолинитов (фиг. 71) видна слабая начальная эндотермическая реакция. Следовательно, если в решетке каолинита имеется некоторая неупорядоченность, между слоями может находиться небольшое количество воды. Это соответствует несколько большему межплоскостному расстоянию по оси c у плохо окристаллизованных каолинитов по сравнению с каолинитами хорошо окристаллизованными.

На ряде кривых обезвоживания, которые приводятся Россом и Керром [7], видно, что обезвоживание происходит главным образом между 400 и 525° . Температура, при которой происходит потеря группы OH в решетке, изменяется у разных каолинитов. Изменения температуры можно объяснить колебаниями размеров частиц (температура обезвоживания уменьшается с уменьшением размера частиц), а также различной степенью окристаллизованности образцов (более слабо окристаллизованный материал теряет свою гидроксильную воду легче, чем хорошо окристаллизованный). Незначительное количество (от 2 до 3%) воды сохраняется около 525° ; оно теряется постепенно до 750 — 800° , когда, по существу, заканчивается процесс обезвоживания.

Росс и Керр [7] не обнаружили различия в данных по обезвоживанию каолинита и аноксита, но нашли, что температура обезвоживания накрита и диккита несколько выше, чем каолинита.

Наттинг [6] приводит ряд кривых обезвоживания для каолинита, у которого температура обезвоживания несколько выше температуры обезвоживания, приведенной Россом и Керром. По Наттингу, температура обезвоживания апоксита несколько ниже, чем каолинита. Разница в данных этих исследователей может быть объяснена различием в размерах частиц, составляющих их

образцы, а также, возможно, разной степенью окристаллизованности образцов.

Де Кейзер [41] установил, что каолинит может быть полностью обезвожен при температуре 350° , но при длительном нагревании (200 час.); это соответствует примерно температуре начала излома кривой обезвоживания каолинита. Для достижения равновесия у глинистых минералов при температурах, при которых начинается потеря гидроксильной воды, необходимо длительное время. На дифференциальных кривых нагревания каолинита видна интенсивная четкая эндотермическая реакция, соответствующая потере гидроксильной воды (фиг. 71). Реакция начинается около 400° и для хорошо окристаллизованного каолинита достигает максимума при 600° . Интенсивность реакции и, следовательно, размер пика, так же как и температура пика, слегка уменьшаются с уменьшением размера частиц и степени окристаллизованности минерала. Видимо, большее значение играет фактор окристаллизованности, чем размер частиц. Согласно Гримшоу и др. [31], температурный пик для слабо окристаллизованного каолинита на $20-30^{\circ}$ ниже, чем для хорошо окристаллизованной разновидности.

Дифференциальные кривые каолинита и аноксита не отличаются друг от друга. У накрита и диккита температура пиков при потере гидроксильной воды выше (примерно на 100°), чем у каолинита. Участки дифференциальных кривых слабо окристаллизованного каолинита, находящиеся между пиком, соответствующим потере гидроксильной воды, и пиком, отвечающим интенсивной экзотермической реакции около 950° , сравнительно прямые. У хорошо окристаллизованного каолинита в тех же температурных пределах подобные участки наклонены со слабой эндотермической реакцией как раз перед экзотермической реакцией. Грим и Брэдди [42] пришли к выводу, что потеря гидроксильной воды в слабо окристаллизованных каолинитах сопровождается почти полным разрушением структуры; в хорошо окристаллизованных каолинитах остатки структуры сохраняются, пока остается некоторое количество воды; окончательно нарушается структура во время высокотемпературной эндотермической реакции.

Многочисленные исследователи обсуждали вопрос о том, какова природа материала непосредственно после потери каолинитом гидроксильной воды. Согласно Инслею и Эвеллу [43], у обезвоженного каолинита химические свойства, растворимость в кислоте и пр. отличны от свойств, наблюдающихся у смесей аморфного кремнезема и глинозема, нагретых до той же температуры. Комфери, Фишер и Брэдди [40] на основании рентгеновского анализа показали, что диффракционные кольца обезвоженного каолинита более четкие, чем у строго аморфного тела; судя по электронным микрофотографиям, гексагональная форма

каолинита сохраняется выше 600° . Вся работа была проделана с хорошо окристаллизованным каолинитом. Повидимому, при обезвоживании такой материал не становится полностью аморфным, но сохраняет в некоторой степени кристаллическую структуру. Кажется также несомненным, что для слабо окристаллизованного каолинита упорядоченность сравнительно меньшая, и при нагревании происходит полное нарушение структуры. Экзотермическая реакция, проявляющаяся на дифференциальных кривых нагревания между 900 и 1000° , менее интенсивна и происходит в более широком диапазоне температур у плохо окристаллизованного каолинита, чем у хорошо окристаллизованного минерала. Объяснить эту экзотермическую реакцию пытались много исследователей. По мнению Инслея и Эвелла [43] и многих других, она происходит в результате образования $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При нагревании чистого аморфного глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в более широком температурном интервале и при более низких температурах. Больше того, структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не похожа на ту, которая должна была бы образоваться, судя по четкости и высокой интенсивности экзотермической реакции. Инслей и Эвелл [43] объясняли это некоторой упорядоченностью структуры в обезвоженном каолините, которая задерживает образование $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ до сравнительно высокой температуры с последующей внезапной реакцией, высвобождающей много энергии.

Комфоро, Фишер и Брэдли [40] приводят достаточно обоснованные данные, позволяющие связать образование муллита в образце исследованного ими хорошо окристаллизованного каолинита с экзотермической реакцией. Применяя электронную микроскопию и рентгеновский анализ, эти исследователи выяснили, что иголки муллита появляются в первую очередь, в то время как гексагональные очертания каолинита еще сохраняются; после потери гидроксильной воды образуется особое соединение, которое при последующем разрушении дает зародыши муллита.

По данным некоторых исследователей [44, 45], в нагретом до 1000° каолините обнаружен и муллит и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; следовательно, экзотермическая реакция может быть вызвана образованием или одного или обоих этих соединений.

Ричардсон [46] недавно опубликовал результаты рентгеновских анализов ряда каолинитов, нагретых в течение 20 час. через температурный интервал в 50° от 800 до 1350° . По их данным, глинозем присутствует при температурах от 950 до 1350° . При исследовании галлуазита Ричардсон не наблюдал образования в нем муллита до 1100° . По мнению Ричардсона, экзотермическая реакция в каолините возникает в результате образования γ -глинозема, поскольку у галлуазита наблюдается такой же экзотермический пик, как и у каолинита.

Гласс [47] в недавно опубликованной работе высказывает предположение, что вышеупомянутые противоречивые результаты были получены благодаря разной степени окристаллизованности исследованного материала и различным условиям опыта. Хорошо окристаллизованный каолинит, согласно Глассу, при 1000° дает сильные дифракционные линии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и слабые линии муллита. При дальнейшем нагревании до более высоких температур или при длительном нагревании при 1000° муллит продолжает развиваться. Если нагревание идет быстро, например при дифференциальных термических анализах, муллит развивается несколько дольше, до 1250° . При этой температуре он внезапно появляется в большом количестве; появление его сопровождается экзотермической реакцией. Крystalлит в изобилии появляется при 1300° . В случае плохо окристаллизованного каолинита (по крайней мере, в образцах, исследованных Глассом) при температуре 1000° развивается только $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Муллит появился внезапно при 1200° , и появление его сопровождалось экзотермической реакцией; крystalлит в изобилии появился при температуре около 1300° . Высокотемпературную экзотермическую реакцию у каолинита Джонс [47a] объяснял образованием зародышей муллитового ядра, которые можно обнаружить по термическим данным прежде, чем появятся четкие данные на рентгеновской дифракционной картине. Джонс также показал, что время образования зародышей муллита может меняться в зависимости от степени окристаллизованности каолинита.

По мнению Берторелли и Вильямса [48], количество образующегося муллита может быть увеличено при нагревании образца в присутствии инертных газов. Различная интенсивность экзотермической реакции при 950° , по данным Кайер, Энена и Тюра [49], объясняется наличием в образцах разных, весьма незначительных количеств примесей. Пармели и Родригес [50] показали, что цинк, литий, магний, железо, марганец, церий и молибден заметно усиливают образование муллита из каолинита; бор и кальций усиливают слабо; калий, натрий, титан и олово задерживают его образование. Влияние этих элементов, в свою очередь, зависит от температуры. Присутствие калия заметно задерживает образование крystalлита из каолинита; натрий задерживает слегка; кальций, магний и водород влияют очень слабо (Крукстон [51]).

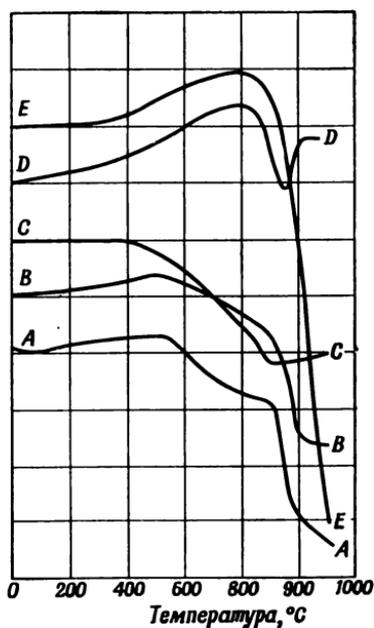
Таким образом, присутствие даже незначительных количеств примесей влияет на результаты, полученные различными исследователями при нагревании каолинита.

Хислоп и Мак-Мурдо [52] приводят кривые сжатия и разбухания для различных глинистых минералов (фиг. 84).

У каолинита наблюдается начальное слабое разбухание примерно до температуры 650° , заканчивающееся сжатием в конце

опыта при температуре в 1100° . Начало сжатия сопровождается потерей гидроксильной воды. Изгиб кривой около 900° отвечает участку сравнительно пониженного сжатия; это температура экзотермической реакции, которая объясняется образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или муллита.

Хармон и Пармели [53] пишут: «... вплоть до обезвоживания каолинита имеют место лишь слабые изменения истинного удельного веса. В момент обезвоживания удельный вес резко падает. Это следует также из теории, предполагающей, что обезвоженный каолинит представляет собой смесь аморфного глинозема и кремнезема. Затем удельный вес медленно увеличивается, что является, повидимому, доказательством перестроения небольшого количества аморфной окиси и образования нового соединения. Резкое увеличение удельного веса наблюдается около 900° ...»



Фиг. 84. Термическое расширение глинистых минералов (по Хислопу и Мак-Мурдо [52]). Одно деление по вертикали отвечает $0,80\%$ разбухания или сжатия.

А — каолинит, фарфоровая глина, Корнуэлл, Англия; В — галлуазит, Миссури; С — бейделлит (почва Путнам), Миссури; D — иллит, Фитцен, Иллинойс; E — иллит, Жилид, Иллинойс.

Хармон и Пармели проводили свои исследования с комовыми глинами, в которых каолинит, вероятно, слабо окристаллизован. Рике и Моуе [54] приводят аналогичные данные (табл. 27) для хорошо окристаллизованного каолинита из Зеттлиц, Чехословакия; их данные в общем совпадают с данными Хармона и Пармели.

По Нортону [55], каолиниты плавятся при температуре от 1650 до 1775° . Моменту плавления предшествует остеклование, которое может захватывать температурный интервал порядка нескольких сот градусов. В этом интервале температур стекловидный компонент является количественно увеличивающейся фазой. Небольшие количества примесей могут вызвать значительные изменения момента плавления и характера остеклования.

Регидратация. Грим и Брэдди [42] показали, что хорошо окристаллизованный каолинит после медленного нагревания (70 час.) до 600° поглощает небольшое, но заметное количество гидроксильной воды при комнатной температуре. Плохо окристаллизованный каолинит, нагретый при тех же условиях, не поглощает

Таблица 27

Удельный вес глинистых минералов после нагревания до различных температур в течение 12 час., по Рике и Мове [54]

Минерал	Сырая глина	400°	450°	500°	600°	700°	800°	900°	950°	1000°
Каолинит, Зеттлиц	2,64	2,64	2,49	2,47	2,50	2,53	2,60	2,62	2,69	2,74
Слюда, Сароспатак	2,81	2,80	2,71	2,63	2,58	2,56	2,51	2,52	2,53	2,55
Галлуазит	2,62	2,57	2,46	2,45	2,48	2,52	2,58	2,65	2,70	2,58
Мусковит	2,86	2,89	2,91	2,92	2,84	2,81	2,71	2,64	2,59	2,58
Монтмориллонит из Вайоминга	Нельзя было определить из-за разбухания				2,59	2,58	2,49	2,52	2,55	2,52

гидроксильной воды. По мнению автора, при обезвоживании хорошо окристаллизованного минерала при 600° часть структуры сохраняет свою упорядоченность; благодаря этому некоторое количество гидроксильной воды может вновь поглотиться.

Ван Ньювенберг и Питерс [56] показали, что после нагревания до 850° каолинит может снова подвергнуться регидратации под давлением пара в 100 атм. Согласно Шахтшабелю [57], после нагревания каолинита до 800° регидратация его может снова медленно произойти при 110°; от 175 до 205° под давлением примерно в течение 100 час. произойдет полная регидратация каолинита.

ГАЛЛУАЗИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Росс и Керр [8] и Наттинг [6] опубликовали кривые обезвоживания (фиг. 65 и 67), на которых у некоторых галлуазитов видна значительная потеря воды при температуре ниже 100°; у других галлуазитов подобное явление не наблюдается. Обусловлено это тем, является ли данный галлуазит водной формой (4H₂O) или нет. На кривых видно, что при температурах от 100 до 400° происходит очень слабая постепенная потеря воды, которая несколько увеличивается между 300 и 400°. Начиная с 400—430° и до 500° гидроксильная вода теряется быстро и внезапно. Выше 500° снова идет медленная потеря воды до температуры 800°, при которой обезвоживание в основном заканчивается. Росс и Керр установили также, что галлуазит теряет из решетки свою гидроксильную воду при температуре на 60—80° ниже, чем каолинит.

Вода, теряемая при температуре ниже 100°, является капиллярной водой, которая находится между поверхностями базальных

плоскостей прилегающих элементарных слоев структуры галлуазита. Большая часть этой межслоевой воды может быть потеряна при комнатной температуре в условиях низкой влажности и в течение сравнительно короткого времени. Согласно Бриндли и Гудиеру [58], при высушивании галлуазита при комнатной температуре межслоевая вода удаляется не полностью. Формула высушенного на воздухе галлуазита имеет следующий вид: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 2\frac{1}{4}$ до $2\frac{3}{4}$; это составляет примерно 1 слой воды на 4 силикатных слоя. Для полного удаления межслоевой воды необходимо высушить образец при температуре около 400° . Влага, которая теряется постепенно при температурах от 100 до 400° , представляет собой остатки межслоевой воды; последняя удаляется с трудом. Бриндли и Гудиер также показали, что окончательная потеря межслоевой воды не сопровождается переориентировкой случайно смещенных слоев в структуре галлуазита. Дифференциальные кривые нагревания галлуазита приведены на фиг. 71. Водная форма галлуазита дает начальный V-образный эндотермический пик, возникающий в результате потери межслоевой воды. Этот пик, конечно, весьма мал или даже отсутствует в слабо гидратированных формах галлуазита. Форма начального эндотермического пика не похожа на форму пика, получаемого иногда при тех же температурах для плохо окристаллизованного каолинита. Пик у каолинита более слабый и не такой резкий, как у галлуазита.

Дифференциальные кривые нагревания при температуре выше 200° у галлуазита и каолинита сходны. Четкая эндотермическая реакция, происходящая благодаря потере гидроксильной воды, дает пик при более низкой температуре, чем у каолинита. Анализ дифференциальных кривых нагревания, произведенный Гримшоу, Хитомом и Робертсом [31], показал, что эндотермический пик у галлуазита наблюдается при 500° , у слабо окристаллизованного каолинита — при 550 — 567° , а у хорошо окристаллизованного каолинита — при 583° . Эндотермический пик галлуазита в отличие от аналогичного пика каолинита асимметричен: он несколько круче с высокотемпературной стороны (Керр, Калп и Гамильтон [59]).

Для температур, превышающих температуру потери гидроксильной воды в решетке галлуазита, дифференциальные кривые нагревания некоторых галлуазитов сходны с кривыми хорошо окристаллизованного каолинита. Повидимому, после обезвоживания структура галлуазита частично еще сохраняется вплоть до температуры слабой эндотермической реакции (около 900°), но сказать, насколько это характерно для всех галлуазитов, еще нельзя.

Гласс [47] исследовал фазы, образующиеся при нагревании галлуазита; в исследованных им образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ развивался

при температуре экзотермической реакции дифференциальной кривой нагревания ($950^{\circ} \pm$); муллит образовывался при 1250° , кристобалит — при 1300° .

Рентгеновские данные при исследовании фазовых превращений при нагревании галлуазита (подобно плохо окристаллизованному каолиниту и в противоположность хорошо окристаллизованному) не дают указаний на образование муллита при температуре экзотермической реакции (около 950°). Ричардсон [46] нашел, что при нагревании галлуазита при температурах от 900 до 1150° появляется γ -глинозем, от 1100 до 1350° — муллит. На основании данных Ричардсона резкая экзотермическая реакция у галлуазита около 950° может быть объяснена образованием γ -глинозема (а не муллита). Однако последние исследования Джонса [47а] заставляют предположить, что образование муллита более вероятно.

На образование высокотемпературных фаз влияет, повидимому, наличие в образце галлуазита следов различных элементов таким же образом, как это было показано для каолинита.

Хислоп и Мак-Мурдо [52] приводят кривую разбухания и сжатия для галлуазита (фиг. 84). Как показывает кривая, галлуазит слабо разбухает до температуры около 500° , при которой происходит его обезвоживание. Затем наблюдается постепенное сжатие до температуры 900° и резкое сжатие вплоть до температуры 1000° . Начиная с 1000° до конца опыта при 1100° наблюдается лишь слабое сжатие минерала. Различия в характере кривых разбухания и сжатия для галлуазита и каолинита отражают, вероятно, различия отвечающих им высокотемпературных фаз. При прокаливании до температуры почти полного остеклования галлуазит в противоположность каолиниту распадается на мелкие кусочки. Это различие физического характера также связано с различием высокотемпературных фазовых реакций. Хотя галлуазит обладает высокой огнеупорностью, применить его в керамических материалах очень трудно. Свойство галлуазита распадаться на куски при высоких температурах затрудняет определение области его остеклования и точки плавления. Вероятно, температура плавления этого минерала несколько выше, чем каолинита; точке его плавления предшествует очень короткий интервал остеклования.

Регидратация. Межслоевая вода, потерянная галлуазитом при комнатной температуре, обычно вновь не поглощается, т. е. реакция необратима. Брэдли [60] показал, что некоторые органические молекулы, например гликоль, проникают между слоями обезвоженного галлуазита; если гликоль удалить таким растворителем, как смесь спирта с водой, то вода останется между слоями. По Мак-Эвану [61] и Бриндли [62], повторное проникновение

межслоевой воды происходит лишь при неполном удалении первоначальной межслоевой воды. Бридли предположил, что молекулы гликоля могут проникать между слоями, если там содержится некоторое количество воды, поддерживающей слои открытыми.

Галлуазит после нагревания до 600° в течение одного часа вновь поглощает небольшое количество гидроксильной воды решетки, если он выдерживается при комнатной температуре в течение 70 дней (Грим и Брэдли [42]). Подобные результаты получены для хорошо окристаллизованного каолинита. По мнению Грима и Брэдли, это можно объяснить некоторой структурной упорядоченностью, которая сохраняется у галлуазита после потери гидроксильной воды, входящей в решетку. Свойства галлуазита и хорошо окристаллизованного каолинита сходны в большей степени, чем свойства хорошо и плохо окристаллизованных каолинитов. Повидимому, структуры каолинита и галлуазита отличаются не только укладкой соседних силикатных слоев. Бейтс и др. [63] поддерживают эту точку зрения, ссылаясь на скрученную трубкообразную форму галлуазитов, наблюдаемую на электронных микрофотографиях.

МОНТМОРИЛЛОНИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Кривые обезвоживания для монтмориллонита, по Россу и Хендриксу [10], приведены на фиг. 68. На кривых видна значительная потеря воды при низких температурах ($100\text{--}200^{\circ}$). Количество этой воды, как указывалось выше (стр. 210—215), являющейся главным образом межслоевой водой, расположенной между силикатными слоями, зависит от природы адсорбированных ионов и предварительной обработки образца (характера высушивания, относительной влажности и пр.). Кривые обезвоживания имеют S-образную форму. Обычно они не обнаруживают четкого излома между температурой потери последней межслоевой воды и температурой, отвечающей началу потери входящего в решетку гидроксила. Росс и Хендрикс произвольно за точку перелома приняли температуру в 300° , являющуюся, повидимому, наиболее достоверной. Потеря межслоевой воды сопровождается уменьшением размеров ячейки вдоль оси c от 10,0 до 9,4 Å, причем точное значение этого параметра зависит от размера межслоевых ионов.

На кривых различных монтмориллонитов видно, как широко варьирует температура, при которой происходит потеря гидроксильной воды решетки. Для обычных монтмориллонитов, у которых железо и магний замещены алюминием в незначительных количествах, быстрая потеря гидроксильной воды начинается около 500° , а обезвоживание практически заканчивается при 800° .

У нонтронитов быстрая потеря гидроксильной воды начинается около 400° и обезвоживание заканчивается при 800° . У гекторита процесс обезвоживания протекает необычно. Быстрая потеря воды, начинающаяся лишь около 700° , при 930° все еще полностью не заканчивается. Повидимому, у гекторита гидроксильные частично замещаются фтором, который более тесно связан со структурой решетки.

В отличие от каолинита и галлуазита потеря гидроксильной воды в монтмориллонитах (за исключением гекторита) не начинается и не кончается внезапно. Другим отличием монтмориллонита от галлуазита и каолинита, как указали Колдвэлл и Маршалл [64], Келли и др. [9], является слабая зависимость характера обезвоживания от размера частиц. Этого следовало ожидать, так как уменьшение размера частиц монтмориллонита представляет собой в основном уменьшение агрегатов, а не первичных составляющих, т. е. разделение чешуек вдоль наиболее легко разделяющихся базальных плоскостей, а не поперечные разломы их.

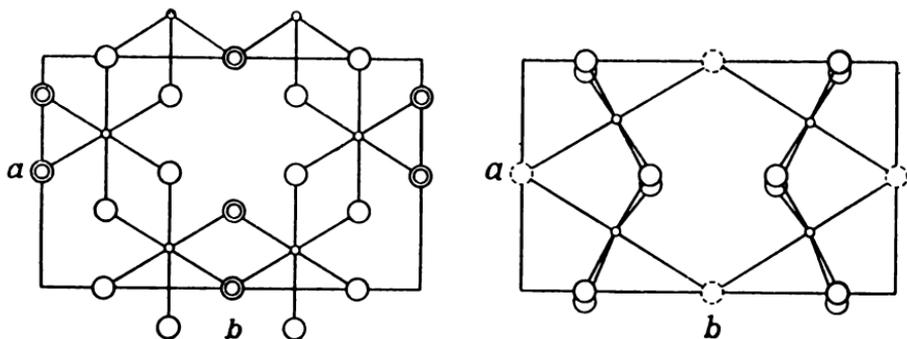
На кривых обезвоживания некоторых монтмориллонитов видны изгибы в интервале температур, отвечающих потере гидроксильной воды; значение этого момента будет отмечено при рассмотрении дифференциальных кривых нагревания.

Дифференциальные кривые нагревания для ряда монтмориллонитов приведены на фиг. 72. При низких температурах видны различные эндотермические пики, возникающие благодаря потере межслоевой воды. Размер и характер этих пиков зависят от природы адсорбированного катиона и предварительной обработки образца (см. стр. 213—214).

Большинство обычных монтмориллонитов, содержащих незначительные количества железа и магния, замещающих алюминий, показывает эндотермическую реакцию. Реакция возникает благодаря потере гидроксильной воды, входящей в решетку, которая начинается постепенно около $450\text{--}500^{\circ}$ и заканчивается около 750° ; максимума реакция достигает около 700° . Если железо замещает алюминий в большом количестве, температура реакции уменьшается; у нонтронита максимум наступает при $550\text{--}600^{\circ}$. У некоторых монтмориллонитов со сравнительно высоким содержанием магния (образцы из Отей, Калифорния) также наблюдается понижение температуры обезвоживания. С другой стороны, богатый магнием гекторит теряет воду при более высокой температуре, чем богатые алюминием монтмориллониты.

У монтмориллонитов со сравнительно низким содержанием железа и магния эндотермическая реакция, указывающая на потерю гидроксильной воды, идет при необычайно низких температурах; известны образцы (монтмориллонит из Палмер, Арканзас), у которых наблюдается двойной эндотермический пик при потере гидроксильной воды. Иногда двойной пик вызван тем, что

анализируется смесь различных монтмориллонитов, например сильно железистых и сильно глиноземистых разновидностей. В других случаях в виде примесей может содержаться незначительное количество каолинита или галлуазита. Для некоторых образцов нет еще удовлетворительного объяснения. Керр и др. [59] считают, что объяснение этого явления можно найти, изучая геометрию



Фиг. 85. Возможная перегруппировка в глинистых минералах гептафиллитового типа при потере гидроксильной воды.

Порошковые рентгенограммы отвечают монтмориллониту из Тататиллы после нагревания до 550° (верхняя) и до 725° (нижняя). На схематических рисунках показана перегруппировка внутри октаэдрического слоя до и после потери гидроксильной воды (по Брэдли и Гриму [67]).

замещений и характер заполнения катионами октаэдрических положений в структуре. По мнению этих авторов, изменения в положении катионов в октаэдрической упаковке и, следовательно, изменения расстояний от катионов до гидроксильных ионов должны влиять на силу сцепления гидроксильной группы и энергию, необходимую для ее высвобождения.

Согласно Тило и Шунеманну [65], Гриму и Брэдли [66], у монтмориллонитов и слюд при удалении гидроксильной воды

обычный слоистый тип структуры может сохраниться. Наблюдается лишь незначительное изменение относительного расположения слоев. Удаление гидроксильной воды из решетки связано с увеличением на $0,1-0,3 \text{ \AA}$ периода идентичности вдоль оси c и потерей около $1/6$ кислорода из тех участков структуры, которые находятся в октаэдрической координации (Брэдли и Грим [67]). Подобная связь, видимо, наблюдается лишь в гептафиллитовых типах монтмориллонитов. На фиг. 85 приведена идеализированная схема перегруппировки октаэдрического слоя, соответствующая имеющимся в настоящее время данным. Это указывает только на поднятие прилегающего кислородного слоя из положения упаковки, что, в свою очередь, вызывает увеличение высоты по вертикали и повышение интенсивности диффракционной линии в $4,5 \text{ \AA}$. На фиг. 85 рентгенограмма типичного обезвоженного образца сравнивается с рентгенограммой нормально воздушно-сухого образца. В табл. 28 приведены диффракционные данные

Таблица 28

Диффракционные данные для монтмориллонита (Тататилла, Мексика), прокаленного до 725° , по Брэдли и Гриму [67]¹

Индексы в ортогональной установке	$d, \text{ \AA}$	Наблюдаемые относительные интенсивности	Вычисленные относительные интенсивности для идеальной схемы структуры (фиг. 85)
001	9,7	ср	2
002	4,85	ср	2
110, 020	4,48	ос	18
003	3,22	с	10
200, 130	2,59	ср	4
	2,5	Размытая ср	
220, 040	2,23	ср	2
	2,1	Размытая сл	
005	1,93	сл	1
240, 150	1,72	сл	2
	1,67	Размытая сл	
330, 060	1,51	ср	2
	1,49	Размытая сл	
400, 260	1,31	сл	3
420, 350	1,25	сл	1

¹ Объяснение обозначений см. на стр. 113. — *Прим. ред.*

Брэдли и Грима для такого измененного монтмориллонита. Идеализированная схема, приведенная на фиг. 85, содержит расчлененные пары, находящиеся в октаэдрической координации слоев для гептафиллита, и является, вероятно, нестабильной. Применение схемы к октафиллитовому типу потребует разделения 3 таких пар слоев, что, повидимому, невозможно. У гекторита и талька, которые только и представляют собой две действительно октафиллитовые структуры из образцов, изученных Брэдли и Гримом [67], таких видоизмененных безводных структур не наблюдалось.

Структура многих монтмориллонитов сохраняется до температур порядка 800—900°. Грим и Брэдли [66] связывают разрушение решетки с эндотермической реакцией, часто наблюдаемой в пределах этих температур. Возможно, такое сопоставление применимо лишь к гектафиллитовым монтмориллонитам, поскольку безводная структура не сохраняется у октафиллитовых членов. Некоторые монтмориллониты, которые рассматривались как гектафиллитовые (например, некоторые нонтрониты), не дают такого высокотемпературного эндотермического пика. Следовательно, безводная структура устойчива не у всех гектафиллитов.

Пейдж [68] предложил другое объяснение для третьего эндотермического пика монтмориллонита. По его мнению, пик возникает благодаря потере гидроксильной воды, связанной с магнем, который находится в октаэдрической координации, а не вследствие разрушения решетки. Не было установлено, имеется ли зависимость между содержанием магния и наличием и размером этого пика. Мак-Коннелл [69] связывает эту высокотемпературную эндотермическую реакцию с потерей гидроксидов, которые находятся в кремнекислородных слоях, расположенных в тетраэдрической конфигурации. Мак-Коннелл пытался сопоставить этот пик с количеством воды, теряющейся при высоких температурах, но его данные недостаточно убедительны. Около 0,5—1,0 % воды сохраняется выше температуры, при которой происходит потеря главной массы гидроксильной воды (от 500 до 700°). Количество воды, теряющейся при высоких температурах, очень мало по сравнению с размером эндотермического пика. Больше того, потеря гидроксидов не происходит внезапно, как это требуется для образования пика подобного типа. Последнее часто выявляется на термических кривых.

Дифференциальные кривые нагревания следующей, третьей эндотермической реакции выявляют термические реакции, указывающие на значительное разнообразие фаз, которые образуются при нагревании различных монтмориллонитов до высоких температур (фиг. 72). Данные об этих фазах, по Брэдли и Гриму [67], приведены в табл. 29.

Таблица 29
Высокотемпературные фазы, развивающиеся при нагревании монтмориллонитов, по Брэдли и Гриму [67]

Местонахождение образца	900°	1000°	1100°	1200°	1300°
Огей, Калифорния		β-кварц (1) Энстатит (3)	Кристобалит (1) β-кварц (1) Энстатит (2)	Кристобалит (1) Кордиерит (1)	Кристобалит (1) Кордиерит (1) Периклаз (3)
Татавила, Мексика		β-кварц (2)			Кристобалит (1) Муллит (2) Кордиерит (2) Муллит (2)
Аптон, Вайоминг	Шпинель (1)	Шпинель (1) α-кварц (2) β-кварц (1) Анортит (2) (3)	Шпинель (2) Кристобалит (1) β-кварц (1) Кристобалит (3) Анортит (2) (3) Шпинель (1) Кварц (3)		Кристобалит (1) Кордиерит (1)
Чето, Аризона					Кристобалит (1) Кордиерит (1)
Палмер, Арканзас		Шпинель (1)		Кристобалит (1) Шпинель (1) Муллит (1)	Кристобалит (1) Кордиерит (1)
Сьерра-де-Гвадалупе, Мексика		Шпинель (1)	Кристобалит (1) Шпинель (1)	Кристобалит (1) Шпинель (1) Кордиерит (2) Кристобалит (1) Шпинель	Кристобалит (1) Кордиерит (1)
Округ Харрис, Техас		Шпинель (2) Кристобалит (3)	Кристобалит (1) Шпинель (1)	Кристобалит (1) Муллит (2)	Кристобалит (1) Муллит (2)
Понтокок, Миссисипи		Шпинель (1) α-кварц (2)	Кристобалит (1) Шпинель (1)	Муллит (2)	Кристобалит (2) Кордиерит (2) Муллит (1)
Февью, Юта				Муллит (1) Кристобалит (1)	Кристобалит
Ущелье Вэгон-Вил, Колорадо	Шпинель (2)	Кристобалит (1) Муллит (3) Шпинель (2)			
Несвилл, Арканзас (деревянистый нонтронит)					Муллит Кристобалит Шпинель

Цифры в скобках означают: 1 — наиболее важная фаза, 2 — фаза средней важности, 3 — менее важная фаза.

Требуется значительно большее количество экспериментальных данных для выявления всех факторов, контролирующих образование высокотемпературных фаз монтмориллонита. Только после этого можно будет сделать полное сопоставление характера термических реакций и особенностей отвечающих им фазовых образований. Брэдли и Грим [67] пришли к некоторым общим заключениям, основанным на тщательном изучении многих образцов; приведенные ниже данные взяты из их работ.

Высокотемпературную часть термических кривых монтмориллонитов можно разделить на два типа. Первый тип имеет S-образный облик, а второй — резкий перегиб, отвечающий третьей эндотермической реакции. В глинах, дающих S-образную форму кривых, вслед за первой экзотермической реакцией образуется шпинель; ее содержание пропорционально величине термического эффекта. Во втором типе первой четкой новой фазой является кварц. Новая фаза образуется в одном случае из октаэдрического участка структуры глины, в другом — из тетраэдрического.

С точки зрения строения, кварц в монтмориллонитах развивается, вероятно, при отсутствии заметных замещений в тетраэдрическом слое, а шпинель — когда в тетраэдрических положениях наблюдаются значительные замещения на Al^{3+} . Правильное заполнение тетраэдрических положений обуславливает ее сохранение как целого при разрушении замещенных слоев. Больше того, монтмориллониты, которые имеют второй тип кривой с замедленной экзотермической реакцией, содержат сравнительно мало железа. В монтмориллонитах с низким содержанием железа при температуре около 1000° , кроме β -кварца, развиваются энстатит, муллит или анортит в зависимости от количества присутствующего в них магния, а, возможно, также обменного Ca^{++} .

Глины любого из этих типов, претерпевшие рассмотренные выше процессы образования новых фаз, дают отчетливую дополнительную реакцию при 1200° . Реакция может быть отнесена за счет муллита или кордиерита.

Брэдли и Грим [67] считают, что первые высокотемпературные фазы в значительной степени зависят от структурных особенностей самого монтмориллонита. Начальные фазы должны быть «наследственными» по отношению к первоначальной структуре. Позднейшие фазы, которые развиваются при более высоких температурах, зависят в основном от валового состава; «наследственность» играет незначительную роль. Так, в случае развития муллита или кордиерита контролирующим фактором является, вероятно, количество присутствующего магния.

Во всех образцах шпинели развивается при 1000 — 1100° больше или меньшее количество кристобалита; промежуточная кварц-

цевая фаза при более низких температурах не наблюдается. На дифференциальных кривых нагревания нет признаков, указывающих на какой-либо эффект, связанный с ростом кристобалита. Это справедливо также для нагретого опала. Следовательно, некоторые фазовые изменения термическим анализом не выявляются. Кристобалит в действительности имеет несколько меньшую плотность, чем конденсированная слоистая конфигурация, полученная путем соединения кремнекислородных слоев (см. стр. 264). Его образование может требовать некоторой энергии, обнаруживаемой в процессе термического анализа.

Шпинель исчезает при температуре выше 1200° во всех изученных образцах, кроме нонтронита.

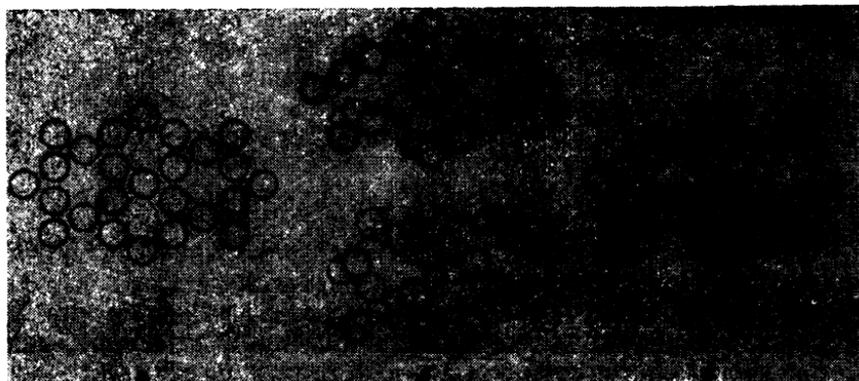
Брэдли и Грим [67] рассматривают структурные изменения, связанные с образованием высокотемпературных фаз в процессе нагревания монтмориллонитов. Ниже приводятся полученные ими данные.

Вначале, при появлении шпинелевой фазы, диффракционные линии на рентгенограммах заметно размыты, так как эта фаза не имеет, вероятно, определенного состава. Повидимому, это неупорядоченное скопление малых катионов, часть которых находится в тетраэдрической, а часть — в тетраэдрической координации; только упаковка кислорода приближается к правильному строению кристаллической решетки. Частицы шпинели быстро растут, превращаются в кристаллический порошок, дающий четкую диффракционную картину. У размытого и резкого диффракционного узора на рентгенограмме не наблюдается заметной разницы в относительных интенсивностях, хотя параметры кубической решетки при изменении состава могут несколько изменяться. Новые линии на рентгенограмме не появляются.

Скрытокристаллический кварц, образующийся при нагревании некоторых монтмориллонитов до 1000° , ведет себя различно по отношению к возникающим низко- и высокотемпературным формам. Синтезированный кварц, исследованный Брэдли и Гримом при комнатной температуре, оказался в одних случаях α -, в других — β -модификацией; была обнаружена смесь обеих модификаций. При повышенных температурах α - и β -формы медленно превращаются в кристобалит. Брэдли и Грим [67] предположили, что наблюдаемые при превращении кварца отклонения вызваны проникновением случайных чуждых ионов в каналы структуры.

Переход синтезированного кварца в кристобалит осуществляется внезапно со сравнительно четким экзотермическим эффектом, когда кристаллиты медленно растут при смачивании в течение нескольких часов перед превращением их в кристобалит. Первоначальное представление о структуре слоистых силикатов возникло при анализе бруситового и кристобалит-тридимитового типов тетраэдрических слоев, имеющих близкие размеры.

Можно предположить, что быстрая кристаллизация кремния приведет к возникновению одной из этих форм, что не всегда подтверждается. Брэдли и Грим [67] рисуют синтез кварца так, как это показано на фиг. 86, где изображены две группы соединенных тетраэдров. Тетраэдры представляют собой прилегающие монтмориллонитовые поверхности, в которых кислороды расчленены на два типа. Характер соединения двух поверхностей напоминает



Фиг. 86. Сочленение тетраэдрически построенных монтмориллонитовых поверхностей, образующих кварц (по Брэдли и Гриму [67]).

a — монтмориллонитовая поверхность; *b* — две искаженные структурные постройки типа *a*;
σ — наложение двух уровней *b*.

расположение атомов кварца в пространстве, по высоте отвечающее одной элементарной ячейке. Такая перегруппировка приводит к более плотной упаковке, плотность в которой увеличивается примерно на 10%.

Тот факт, что монтмориллонитовые поверхности соединяются в кварцевую структурную постройку, объясняется, по мнению Брэдли и Грима, наличием протяженных чистых поверхностей глинистых минералов. Для соединения двух таких поверхностей в часть кристобалитовой структуры необходимо ввести дополнительный кислород между поверхностями. Он заполнит координацию тех кремнеземов, которые могут обеспечить валентные связи между слоями.

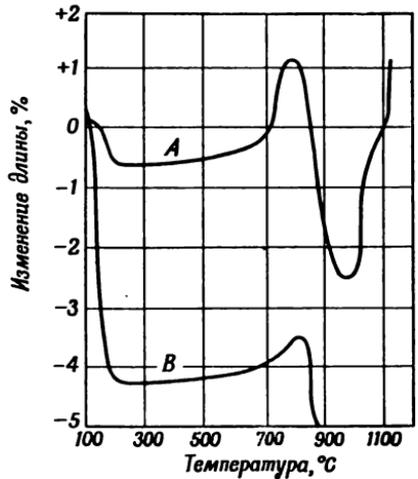
Тонкозернистый кристобалит, возникающий в результате синтеза в гетерогенных растворах, весьма изменчив, и условия его образования неясны. Такой материал постепенно становится типичным кристобалитом, если прокалить его при достаточно высоких температурах, вероятно, без внезапного энергетического эффекта. $MgSiO_3$, образующийся при прокаливании некоторых монтмориллонитов, можно сравнить с «мезоэнстатитом» Тило и

Рогге [70]. Такой материал можно рассматривать как рудиментарные сгущения, а не продукт нормальной кристаллизации. Структуры слоистых силикатов и пироксенов сходны настолько, что их проекции на соответствующие ортогональные оси примерно тождественны. На несовершенных рентгенограммах прокаленного монтмориллонита появляются лишь те линии, которые отвечают псевдогексагональной природе материала. Эти линии, позволяющие установить наличие $MgSiO_3$, соответствуют аналогичным линиям, которые появляются у более хорошо окристаллизованного материала с повышенным содержанием магния, а также у образцов, содержащих типичный энстатит. Энстатит возникает в нагретом тремолитовом асбесте.

Брэдли и Грим [67] изучали образование форстерита из хризотила и клинохлора. По их мнению, переход от старой фазы к новой требует не беспорядочного разложения, завершающегося перегруппировкой в новую структуру, но просто освобождения небольшого количества ионов Mg^{++} , которые могли бы проникнуть в ближайшие эквивалентные пустоты. Другими словами, упаковка кислородов остается в основном прежней, а изменение связано с переносом небольшой части ионов магния. Образование муллита из пиррофиллита, муллита и пиррофиллита из монтмориллонита в основном идет по тому же пути, что и образование форстерита.

Штегер [71] исследовал разбухание и сжатие монтмориллонита. Изученный им образец обнаружил слабое постепенное разбухание при температурах от 200 до 700°. Между 700 и 900° произошло быстрое разбухание, соответствующее, возможно, развитию безводной формы. Разбухание сопровождалось сильным сжатием минерала, продолжавшимся до температуры около 950°, при которой образец снова начинал разбухать (фиг. 87).

Рике и Мове [54] установили (табл. 27), что удельный вес образца монтмориллонита уменьшается при нагревании от 600 до 800°, а затем слегка увеличивается при нагревании до 950°. Небольшое уменьшение удельного веса наблюдалось затем при прокаливании образца до 1000° — максимальной температуры

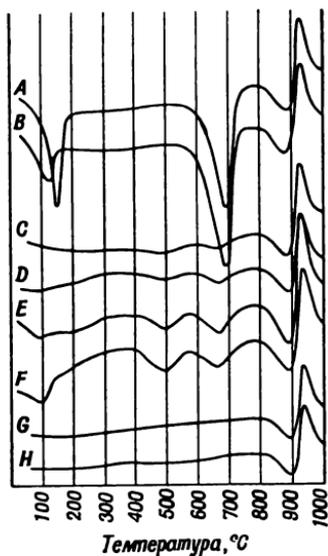


Фиг. 87. Разбухание и сжатие монтмориллонита (бентонит, Вайоминг) при нагревании (по Штегеру [71]).

A — предварительно нагретый до 110°;
B — без предварительного нагревания.

опыта. Повидимому, благодаря разнообразию химического состава монтмориллонитов температура плавления монтмориллонитовых минералов будет сильно изменяться. Так, богатые железом образцы могут плавиться при температуре ниже 1000° , бедные железом — не плавятся до температуры примерно $1200\text{--}1300^{\circ}$. Присутствие щелочей и щелочных земель усиливает тугоплавкость монтмориллонитов.

Область остеклования монтмориллонитовых минералов обычно невелика.



Фиг. 88. Дифференциальные кривые нагревания Na-монтмориллонита (бентонит), Клей-Спз, Вайоминг (по Гриму и Брэдли [42]).

A — ненагретый; B — нагретый до 500° в течение 1 часа, кривая построена через 13 дней; C — нагретый до 630° в течение 1 часа, через 11 дней; D — нагретый до 60° в течение 1 часа, через 68 дней; E — нагретый до 690° в течение 1 часа, через 146 дней; F — нагретый до 600° в течение 1 часа, через 268 дней; G — нагретый до 800° в течение 1 часа, через 76 дней; H — нагретый до 800° в течение 1 часа, через 268 дней.

Регидратация. Согласно Гофманну и Энделлу [72], способность вновь поглощать межслоевую воду и разбухать исчезает у Li-монтмориллонитов при нагревании до $105\text{--}125^{\circ}$, у H- и Ca-монтмориллонитов — при $300\text{--}390^{\circ}$, а у Na-монтмориллонитов — при $390\text{--}490^{\circ}$. Гофманн и Энделл проводили свои опыты по регидратации в очень короткий промежуток времени; при более длительных опытах можно ожидать несколько иных результатов. Грим и Брэдли [42] показали, что Na-монтмориллонит после нагревания в течение 1 часа при 600° поглощает межслоевую воду очень медленно. Небольшие количества ее можно заметить лишь после 268 дней. У образцов, прогретых при 800° , за этот же период времени не наблюдается обратного поглощения межслоевой воды. По данным тех же авторов, Ca-монтмориллонит также поглощает межслоевую воду после нагревания до 600° ; регидратация его протекает более медленно, чем у Na-монтмориллонита.

По данным Грима и Брэдли [42], образцы, нагретые в течение 1 часа до 600° , в течение 269 дней снова поглощают около $1/4$ всего количества первоначальной гидроксильной воды, входящей в решетку.

Как показано на фиг. 88, эндотермическая реакция, соответствующая удалению такой вновь поглощенной воды, вызывает двойной пик. Повидимому, поглощенная вода содержится в решетке в виде двух форм, или типов. Некоторое количество ее выделяется при температуре, близкой к температуре выделения

первоначальной гидроксильной воды, а остальная часть — при температуре, которая ниже примерно на 150° . Оба типа воды поглощаются с одинаковой скоростью. Регидратация гидроксильной воды, входящей в состав решетки, не вызывает четких изменений рентгеновской диффракционной картины. Однако сравнение с приведенной выше диффракционной картиной для безводной формы (фиг. 85) показывает, что лишь небольшая часть перестраивается в первоначальную конфигурацию. Значительное количество имеет иные связи с более низкой энергией.

Опыты по высушиванию бентонита (для промышленных целей) показали, что после удаления всей межслоевой воды процесс регидратации ее очень затрудняется. Если между слоями остается некоторое количество воды, разбухание идет сравнительно легко.

ВЕРМИКУЛИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Кривая обезвоживания (фиг. 66), опубликованная Наттингом [6], показывает значительную потерю воды при температуре около 100° . От 100 до 850° наблюдается постепенная потеря воды, при 850° обезвоживание в основном заканчивается. На кривой видны перегибы, указывающие на сравнительно более быстрое обезвоживание в области около 400° и выше 700° . Уолкер [73] опубликовал кривые обезвоживания вермикулита. По его данным, потеря воды происходит большей частью в три этапа: ниже 100° , от 250 до 400° и от 600 до 850° . По данным Уолкера, количество воды, выделяющееся на каждой такой ступени, выраженное в процентах, составляет соответственно 48, 25 и 27% от всей воды, содержащейся в минерале.

Баршад [74] и Уолкер [73] опубликовали дифференциальные кривые нагревания для вермикулита (фиг. 75). Природный вермикулит дает большую раздвоенную низкотемпературную эндотермическую реакцию с главным максимумом около 150 — 200° и вторым менее интенсивным максимумом при 250 — 275° . Реакция вызвана потерей межслоевой воды.

Уолкер [73] объясняет характер низкотемпературного эндотермического пика следующим образом: межслоевая вода в природном вермикулите представляет собой водную оболочку вокруг ионов Mg^{++} , состоящую из 6 молекул воды. Она включает также «свободную» воду, расположенную в пространстве между окруженными водой ионами Mg^{++} . Низкотемпературный эндотермический пик соответствует потере несвязанной воды, которая выделяется при нагревании около 100° . Потеря несвязанной воды сопровождается изменением размеров вдоль оси c до $11,8 \text{ \AA}$. Таким образом, остается место только для одного молекулярного слоя воды между силикатными слоями. Разрушение структуры

приводит к тому, что водная оболочка Mg^{++} приобретает плоскую форму, причем две молекулы воды становятся несвязанными и Mg^{++} оказывается окруженным лишь 4 молекулами воды. Две молекулы воды, освободившиеся при разрушении структуры, также участвуют во время первого максимума низкотемпературной эндотермической реакции. Второй изгиб этой реакции соответствует потере оставшихся 4 молекул воды, окружающих Mg^{++} .

Как показано на фиг. 75, отрезок дифференциальных кривых нагревания, который соответствует потере межслоевой воды, изменяется в зависимости от обменного катиона, содержащегося в вермикулите. Эти изменения закономерны. Баршад [74] показал, что если обменными ионами являются Ca^{++} и Mg^{++} , в минерале имеется двойной слой воды; если обменные ионы Ba^{+} , Li^{+} и Na^{+} — один слой. Когда обменными ионами являются NH_4^{+} , K^{+} , Rb^{+} и Cs^{+} , в минерале не наблюдается межслоевой воды. Размер и форма начальных пиков у вермикулита изменяются в зависимости от характера гидратации содержащегося в нем иона. Так, К-вермикулит дает слабую низкотемпературную эндотермическую реакцию, а Na-вермикулит — лишь единичный начальный эндотермический пик.

Данные, приводимые Наттингом [6], Баршадом [74] и Уолкером [73], свидетельствуют, что гидроксильная вода решетки вермикулита из силикатной части структуры теряется постепенно в интервале температур от 500 до 850°. Следовательно, она не может вызвать резкую термическую реакцию. Эндотермическая реакция между 700 и 800° вызвана, вероятно, разрушением силикатной структуры, которое сопровождается потерей последней гидроксильной воды. Эндотермическая реакция при 600° у образца из Пенсильвании (фиг. 75) обусловлена присутствием некоторого количества хлорита, образующего тонкое переслаивание с вермикулитом.

По Баршаду [74], начальные стадии обезвоживания вермикулита связаны со сжатием решетки; рентгеновская дифракционная картина при этом подобна биотитовой. Если вермикулит подвергнуть быстрому нагреванию до 300°, он расслаивается и превращается в рыхлое вещество с малой плотностью, имеющее важное промышленное значение. При нагревании минерала до 150° подобного расслаивания не наблюдается. Таким образом, для расслаивания вермикулита нужно, чтобы вся межслоевая вода была удалена.

Высокотемпературные фазы, образующиеся при прокаливании вермикулита, не были детально исследованы. Уолкер [73] показал, что в исследованном им образце образованию энстатита соответствовала резкая экзотермическая реакция при 800°. Высокотемпературные фазы должны быть разнообразны в зависимости от характера замещений в решетке и различных обменных ионов; воз-

можно, они сходны с высокотемпературными фазами монтмориллонитов (см. стр. 261—262). Отрезки высокотемпературных кривых нагревания для вермикулитов с различными обменными катионами (фиг. 75), приводимые Баршадом, сходны вследствие значительного разнообразия высокотемпературных фаз.

Достоверные данные о разбухании и сжатии вермикулита при его нагревании отсутствуют. Нет также данных об изменении его удельного веса в зависимости от температуры. Температуры плавления и процесс остеклования вермикулита и монтмориллонита сходны.

Регидратация. Уолкер [73] показал, что свободная вода, выделяющаяся при 100° , почти тотчас же поглощается при остывании вермикулита при комнатной температуре, причем размеры решетки становятся прежними. Согласно Баршаду [74], даже после удаления всей межслоевой воды при 550° минерал при охлаждении вновь быстро поглощает воду. Первоначальные размеры решетки и его свойства восстанавливаются.

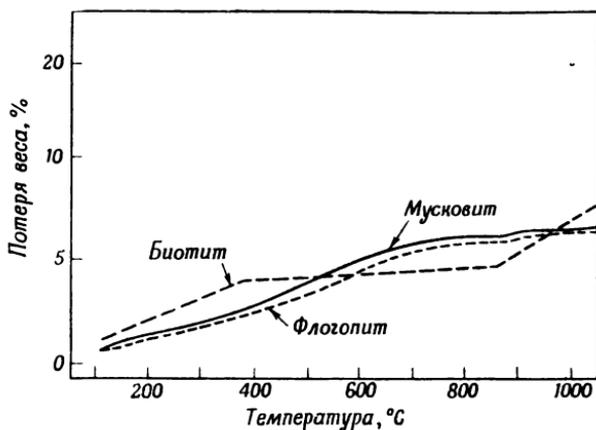
Способность поглощать воду исчезает постепенно при нагревании вермикулита выше 550° , полностью утрачивается — около 700° (по данным Уолкера). Вероятно, потеря способности вновь поглощать воду вызвана потерей гидроксильной воды. Поскольку силикатная ячейка вермикулита октафиллитовая, изменение структуры должно сопровождаться потерей гидроксильной воды. В связи с этим минерал не сможет, повидимому, сохранить способность вновь поглощать воду при нагревании до более высоких температур.

ИЛЛИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Группа иллита включает глинистые минералы, имеющие мусковитовый или биотитовый тип структуры. Поэтому необходимо рассмотреть способность к обезвоживанию у мусковита и биотита, а затем уже и у соответствующих слюдистых глинистых минералов. Кривые обезвоживания мусковита, биотита и флогопита приведены на фиг. 89 (по данным Роя [75]). Кривая обезвоживания показывает, что мусковит и флогопит теряют воду медленно и постепенно до температуры около 800° . Биотит до 400° теряет воду постепенно; между 400 и 850° наблюдается очень незначительная потеря воды, а между 850 и 1000° — весьма значительная.

Кривая обезвоживания биотита, предложенная Уолкером [76], в отличие от кривой Роя (фиг. 89) показывает почти одинаковую скорость потери воды до температуры около 850° , когда процесс обезвоживания в основном заканчивается. Келли, Дженни и

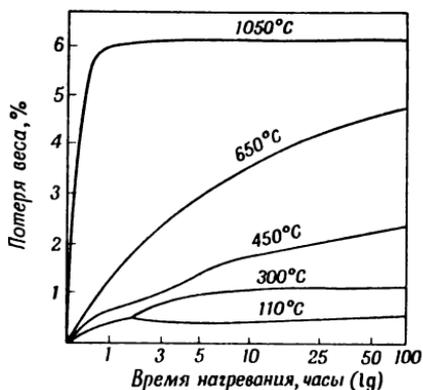
Брун [9] приводят кривые обезвоживания для мусковита, на которых наблюдается сравнительно быстрое обезвоживание между 450 и 850°. Расхождения в данных обезвоживания, полученных



Фиг. 89. Кривые нагревания биотита, флогопита и мусковита (по Рою [75]).

Образцы выдержаны при соответствующих температурах в течение 24 час.

различными исследователями для слюд, зависят в значительной мере от фактора времени. Очень большие различия в потере воды наблюдаются при нагревании при данной температуре в течение различного времени.



Фиг. 90. Кривые обезвоживания для мусковита, показывающие зависимость потери воды от времени нагревания (по Рою [75]).

Рой [75] определял при различных температурах время, необходимое для окончательного обезвоживания мусковита; полученные им результаты приведены на фиг. 90. По его данным, для полного обезвоживания при 300°, т. е. удаления всей воды, которую можно извлечь при данной температуре при нормальном давлении, требуется около 10 час. При 450 и 650° некоторое количество воды все еще терялось после 100 час., а при 650° потеря воды за 1 час составляла лишь 20%

общей потери воды за 100 час. Таким образом, для мусковитовых слюд при их дегидратации без точного учета фактора времени можно получить самые различные результаты. Подобное заклю-

чение можно, вероятно, сделать и для биотитовых слюд. Различия в характере обезвоживания могут наблюдаться и внутри отдельных типов слюд в связи с разнообразием их состава и структуры; некоторые расхождения в приводимых в литературе данных должны быть отнесены за счет последнего фактора.

Кривые обезвоживания иллитов (фиг. 69), опубликованные Гримом, Брэем и Брэдли [11], показывают значительную потерю воды ниже 100° , постепенную потерю от 100 до 350° , сравнительно быструю значительную потерю от 350 до 600° и вновь постепенную потерю выше 600° . Эти иллиты имеют кристаллическое строение мусковитового типа. Данные обезвоживания образца высушенного биотита, который, возможно, является иллитом со свойствами биотита, приведенные Уолкером [76], показывают, что незначительная потеря воды происходит ниже 100° , очень незначительная, постепенная — от 100 до 300° , довольно большая, но постепенная — от 300 до 600° и медленная постепенная — выше 600° С. Таким образом, особенности обезвоживания иллитов, обладающих свойствами биотита и мусковита, одинаковы. Иллиты отличаются от мусковита и биотита тем, что начинают терять воду ниже 100° , и более интенсивно теряют основную часть гидроксильной воды между 300 и 600° . Повидимому, слюдястые глинистые минералы обладают способностью терять воду при низких температурах. Они отличаются от хорошо окристаллизованных слюд наличием некоторого количества межслоевой воды, появление которой вызвано сокращением числа межслоевых катионов, более слабой связью между слоями, меньшим единообразием ориентировки следующих друг за другом слоев, меньшим размером частиц и различием в составе внутри самих силикатных слоев. Различия в потере гидроксильной воды не могут быть еще объяснены, но они, вероятно, являются результатом различия в размерах частиц, как это показано в дальнейшем, при рассмотрении дифференциальных кривых нагревания. На дифференциальных кривых нагревания (фиг. 73), полученных Гримом и Брэдли [77] для крупнозернистого мусковита (размер частиц от 10 до 20μ), видна только одна реакция обезвоживания, начинающаяся около 800° с максимумом около 900° . При быстром нагревании будет наблюдаться небольшая потеря гидроксидов ниже 800° , а затем, согласно данным Роя [75], наступит резкая потеря гидроксильной воды. Грим и Брэдли показали, что уменьшение размера частиц мусковита обуславливает уменьшение температуры, при которой начинается эндотермическое обезвоживание, и увеличение температурного интервала, в течение которого обезвоживание протекает. Дифференциальные термические анализы биотита дают плавную кривую до температуры 1000° , указывающую на то, что при данных определенных условиях анализа (скорость нагревания $10^{\circ}/\text{мин.}$) отсутствует резкое выделение воды.

На дифференциальных кривых нагревания иллита, приводимых Гримом и Брэдли [77], видна первая низкотемпературная эндотермическая реакция, соответствующая потере межслоевой воды. Вторая эндотермическая реакция, начинающаяся около $450\text{--}500^\circ$, имеет максимум около $550\text{--}650^\circ$, третья слабая эндотермическая реакция — между 850 и 950° и слабая экзотермическая реакция — между 900 и 1000° (фиг. 73). Размеры и температурный интервал второй эндотермической реакции, которая соответствует потере гидроксильной воды решетки, колеблются у различных образцов, так же как и конечный отрезок кривой. В настоящее время нет еще достоверных данных об изменении термических свойств иллитов в зависимости от изменения их структурных особенностей и состава. Грим и Брэдли (фиг. 73, G) описывают октафиллитовый иллит, дифференциальная кривая нагревания которого подобна кривой гептафиллитового иллита. В другом случае образец глауконита по сравнению с гептафиллитовым иллитом показал сравнительно меньшую первую эндотермическую реакцию и сравнительно более высокую температуру реакции, которая сопровождается потерей гидроксильной воды. Маккензи, Уолкер и Харт [78] описали иллит, дающий двойную эндотермическую реакцию в интервале температур, отвечающих потере гидроксильной воды, с максимумами между $550\text{--}600^\circ$ и при 713° . Это аномальное явление пока не может быть объяснено.

Согласно данным Роя [75], у мусковита не наблюдается заметных изменений в структуре при нагревании до 940° , разрушение структуры происходит между 940 и 980° . Выделение большей части гидроксильной воды сопровождается слабым расширением решетки в направлении оси *c*, а не полным ее разрушением. Флогопит при нагревании проявляет те же свойства, что и мусковит. Однако температура, при которой разрушается его структура, ниже примерно на 50° . Структура биотита, согласно Рою, сохраняется до 1100° . Следовательно, разрушение ее не происходит одновременно с потерей гидроксильной воды решетки. Это противоречит заключениюм Брэдли и Грима [77] о различном характере структур октафиллитовых безводных слюд (см. стр. 259). Грим и Брэдли [66] показали, что потеря гидроксильной воды в иллите не сопровождается разрушением структуры, а лишь небольшими структурными изменениями такого рода, как было описано для монтмориллонита (см. стр. 259). Согласно данным вышеупомянутых исследователей, структура иллитов не нарушается до 850° , нарушение ее связано с третьей эндотермической реакцией на дифференциальных кривых нагревания. Изученные ими иллиты обладают мусковитовым типом структуры. Мегдефрау и Гофманн [79] отмечают, что иллитоподобная структура сохраняется после потери гидроксильной воды. У одного из образцов она сохранялась до 1000° .

При нагревании мусковита до 1000° развивается $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и (или) шпинель (рентгеновские данные недостаточны для определенного решения); при 1200° точно устанавливается $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и появляется $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; выше 1400° присутствуют лишь корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и стекло (Рой [75]). Цветш [80] указывает, что мусковит при прокаливании при 1050° переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и лейцит; при 1300° кристаллическая фаза представлена лейцитом и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По Рою [75], при прокаливании флогопита при 1000° образуется шпинель, которая сохраняется в качестве единственной кристаллической фазы до 1550° . При прокаливании биотита до 1100° развиваются фазы сильно железистой магнитной шпинели, лейцита и муллита; при 1300° — фазы сильно железистой шпинели и лейцита, а при 1500° находят только оливин и стекло. Грим и Брэдли, изучая биотит после прокалывания при 1200° , определили в нем лейцит, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и шпинель.

При нагревании различных иллитов, по Гриму и Брэдли [66], шпинель появляется во всех случаях около 850° . Количество и размеры частиц ее увеличиваются примерно до 1200° . Эти исследователи предположили, что октаэдрический слой иллитовой решетки, несущий глинозем, магний и железо, участвует в образовании шпинели, а щелочи и кремнезем из тетраэдрических слоев образуют стекло. При 1300° шпинель растворяется в стекле, а при 1100° появляется муллит, который сохраняется до 1400° . Содержания шпинели и муллита изменяются, причем образцы, более богатые шпинелью, плавятся при более низкой температуре. Эти исследователи не обнаружили кварцевой фазы в исследованных ими иллитах при повышенных температурах.

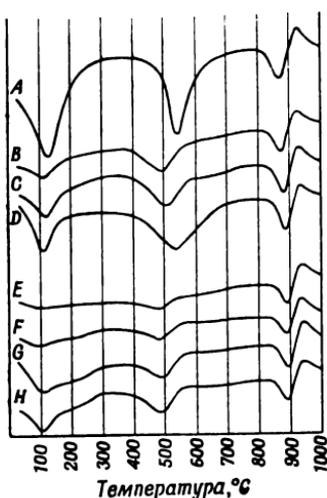
Изменения высокотемпературных отрезков дифференциальных кривых нагревания свидетельствуют о значительных изменениях высокотемпературных фаз, развивающихся из иллитов и обладающих различными особенностями структуры и состава. Для определенного заключения о фазах высокотемпературного превращения нагретых иллитов необходимо провести значительно большее количество исследований этих минералов.

Хислоп и Мак-Мурдо [52] опубликовали кривые сжатия и разбухания для двух образцов иллитов (фиг. 84). Оба образца значительно разбухали (1,1 и 0,8% соответственно) вплоть до 800° . Выше 800° один из образцов внезапно сжался и не изменялся вплоть до окончания опыта при 1100° . Другой образец несколько сжался между 800 и 950° , после чего между 950 и 1000° вновь наблюдалось вторичное разбухание. Вторичное разбухание вызвано реакцией с выделением газа из примесей; возможно, оно не характерно для самого иллита.

Точка плавления иллитов колеблется в широких пределах. Некоторые глаукониты плавятся ниже 1000° . Разновидности,

относительно бедные железом и щелочами, не плавятся до температуры порядка 1300° . В общем иллиты с более высокой температурой плавления характеризуются умеренной областью остеклования (200°).

Регидратация. Грим и Брэдли [42] изучали свойства регидратации трех образцов иллитов. У одного из них (фиг. 91) после нагревания до 600° наблюдалось быстрое поглощение адсорбированной и гидроксильной воды. Значительная часть (25%) обеих типов воды поглощалась в течение немногих часов.



Фиг. 91. Дифференциальные кривые нагревания иллита, Фитьен, Иллинойс (по Гриму и Брэдли [42]).

A — ненагретый; B — нагретый до 600° в течение 3 час., кривая составлена после двухчасового стояния образца; C — нагретый до 600° в течение 1 часа, кривая составлена через день; D — нагретый до 600° в течение 1 часа, кривая составлена через 70 дней; E — нагретый до 800° в течение 1 часа, кривая составлена через 13 дней; F — нагретый до 800° в течение 1 часа, кривая составлена через 70 дней; G — нагретый до 800° в течение 1 часа, кривая составлена через 147 дней; H — нагретый до 800° в течение 1 часа, кривая составлена через 275 дней.

Дополнительные количества адсорбированной и гидроксильной воды поглощались медленно, в течение нескольких месяцев. Потеря вторично поглощенной гидроксильной воды при последующем нагревании начиналась при более низкой температуре (400°), чем первоначальная (475°). После нагревания до 800° вновь наблюдалось постепенное поглощение адсорбированной и гидроксильной воды. На основании этих данных можно предположить, что после нагревания до 600 или 800° происходит сравнительно быстрая регидратация с последующей затем очень медленной регидратацией. У второго образца иллита наблюдались примерно те же особенности регидратации; однако регидратация протекала медленнее и не наблюдалось уменьшения температуры при удалении воды, поглощенной в процессе регидратации. Третий образец, изученный Гримом и Брэдли, содержал некоторое количество хлорита, смешанного с иллитом. После нагревания до 600° этот образец вновь медленно поглотил адсорбированную воду, после 217 дней он поглотил большее количество воды, чем присутствовало в первоначальном образце. Некоторое количество гидроксильной воды было поглощено после нагревания до 800° . Образцы после нагревания до 500 и 800° поглощали примерно одинаковое количество гидроксильной воды. Общее количество гидроксильной воды, поглощенное каждым образцом иллита в течение 9 месяцев, почти равно $1/3$ перво-

начального количества. Природа спаривания слоев в исследованных иллитах не позволяет получить данные, аналогичные таковым для монтмориллонита (см. стр. 259). Возможно, структурные изменения у обоих минералов в основном одинаковы.

Рой [75] вновь получил мусковит и флогопит из материала, разложенного при 1050° , нагревая его до 400 и 650° в течение 12 час. под давлением, меняющимся от 1000 до 10 000 psi. Попытки получить таким же образом биотит ни к чему не привели.

ХЛОРИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Наттинг [6] приводит кривые нагревания для некоторых хлоритов (фиг. 66). На всех кривых, полученных Наттингом для хлоритовых минералов, видно, что примерно до 500° происходит очень незначительная потеря воды, между 500 и 550° происходит быстрая потеря большого количества воды. Выше 600° кривые обнаруживают значительное разнообразие. На некоторых кривых наблюдается постепенная продолжительная потеря веса (от 600 до 850° , когда обезвоживание в основном заканчивается), на других — сравнительно малая (между 600 и 750 — 800°), а затем резкая потеря (от 800 до 850 — 900° , когда обезвоживание также в основном заканчивается).

Орсель [22], Орсель и Ренод [81], Баршад [82] и автор получили различные дифференциальные кривые нагревания для большого количества образцов хлорита (фиг. 75). Изученные образцы показали слабые низкотемпературные эндотермические реакции (или вовсе их не дали), что указывает на отсутствие межслоевой или адсорбированной воды. Последующие работы, возможно, обнаружат хлориты, дающие такие реакции, так как в глинистом материале могут встречаться очень тонкозернистые хлориты с некоторым количеством межслоевой воды. Все образцы обнаруживают четкую, резкую эндотермическую реакцию в интервале температур между 500 и 700° . Большинство из них дает вторую эндотермическую реакцию около 800° , и этот максимум часто сопровождается резким экзотермическим пиком. По мнению Орсея, гидроксильная вода хлоритов удаляется в два этапа даже в том случае, когда второй эндотермический максимум не виден; две стадии обезвоживания проходят в пределах узкого температурного интервала и не выявляются при дифференциальных термических анализах. В неопубликованной работе автора и в исследованиях Баршада [82] отмечается, что особенно чувствительные дифференциальные анализы ряда хлоритов (фиг. 75) действительно показывают разложение эндотермической реакции на две части. На кривых обезвоживания, полученных Наттингом [6], отчетливо видно, что исследованные им хлориты теряют

гидроксильную воду в два этапа, но второй этап может наступить немедленно за первым без перерыва в потере воды и протекать постепенно. На дифференциальных кривых нагревания хлоритов, на которых видна постепенная потеря воды во время второго этапа, наблюдается перекрытие термических реакций или даже полное отсутствие второй эндотермической реакции.

Наиболее достоверные данные по обезвоживанию и дифференциальным термическим анализам хлоритов получены для хорошо окристаллизованных крупнозернистых разновидностей. В хлоритах глинистых минералов будут, вероятно, обнаружены отклонения. По аналогии с иллитами хлориты глинистых минералов должны давать те же термические реакции, что и хорошо раскристаллизованные хлориты, но, повидимому, при более низких температурах. Меньший размер частиц хлоритов глинистых минералов и, возможно, неправильности в ориентировке слоев будут способствовать выделению некоторого количества гидроксильной воды бруситового слоя при сравнительно более низкой температуре. Хлориты глинистых минералов также могут иметь некоторое количество межслоевой воды, в результате чего возникает слабая низкотемпературная эндотермическая реакция, как и у многих иллитов.

Бриндли и Али [83] исследовали изменения, наблюдающиеся у некоторых хлоритов (пеннин, клинохлор и шериданит) после нагревания их при постепенно повышающихся температурах. Согласно данным этих исследователей, в температурном интервале от 400 до 700° интенсивность (00 l) отражений изменяется: отражение (001) становится более интенсивным, а (002) и (003) — более слабыми. Изменяются также константы решетки; вдоль c_0 наблюдается слабое сжатие, а вдоль a_0 и b_0 — незначительное расширение. Изменения являются результатом постепенного нарушения бруситового слоя; слюдяной слой остается неизменным. Обезвоживание бруситового слоя соответствует первой эндотермической реакции на дифференциальных кривых нагревания. При 700° около $\frac{2}{3}$ гидроксидов бруситового слоя удаляется. Синтезы Фурье для интенсивностей отражений серии (00 l) показывают, что атомы магния сдвигаются с их первоначального положения в плоскости, находящейся посередине между слоями слюды, до положений, непосредственно прилегающих к поверхности ячейки слюды. Это изменение происходит перед обезвоживанием слюдяного слоя хлоритовой структуры. В некоторых хлоритах потеря воды слюдяной части хлоритовой структуры происходит внезапно, в то время как у других она протекает постепенно. В обоих случаях потеря воды сопровождается полным разрушением хлоритовой структуры, что, в свою очередь, немедленно вызывает кристаллизацию оливина. Эндотермическая реакция, часто

наблюдаемая при 750—800°, связана с обезвоживанием слюдяного слоя и нарушением его структуры. Экзотермическая реакция при температуре 800—900° связывается с образованием оливина.

Бриндли и Али [83] показали, что ориентировка вновь образовавшейся фазы оливина сходна с ориентировкой первоначального хлорита. Они детально рассмотрели возможные изменения в атомной решетке хлорита, сопровождающие образование оливина. Согласно Бриндли и Али, температура разрушения решетки и температура образования оливина различна у разных хлоритов. При нагревании хлоритов, кроме оливина, образуются другие фазы; температуры образования дополнительных фаз также варьируют. Так, у пеннина оливин появляется около 800°, у клинохлора — при 850°, а у шериданита — при 950°. Данные этих исследователей показали, что пеннин при 950° дает оливин и шпинель, а при 1180° — оливин, шпинель и энстатит; клинохлор при 850° — оливин и шпинель; шериданит при 1100° — оливин, шпинель и энстатит. Бриндли и Али [83] приводят дифференциальные кривые нагревания хлоритов. Однако они не смогли сопоставить в каждом частном случае термические реакции с развивающимися фазами, которые выявляются при рентгеновском анализе. Несоответствие между высокотемпературными фазами и реакциями на дифференциальных кривых нагревания хлоритов и некоторых других глинистых минералов могут быть объяснены следующим образом. В некоторых случаях новая фаза развивается медленно и (или) вызывает лишь незначительные структурные изменения, не сопровождающиеся интенсивным или внезапным изменением энергии. Следовательно, на дифференциальной кривой нагревания не появляется какая-либо термическая реакция. В другом случае реакция может начаться внезапно, резким образованием новой фазы. Последняя вызывает значительные структурные изменения и определенную термическую реакцию, но не дает на рентгенограмме отчетливых доказательств существования новой фазы. Для получения четких дифракционных эффектов от развивающейся новой фазы необходимо дальнейшее нагревание в течение длительного времени. По мнению автора, термическая реакция новой фазы нередко предшествует ее проявлению в виде рентгеновских отражений, а появление рентгеновских отражений, в свою очередь, предшествует ее выявлению при оптическом исследовании.

Относительно способности хлорита к разбуханию и сжатию при нагревании или изменению удельного веса при прокаливании мы еще не имеем достоверных данных. Нет также точных данных о температуре плавления и области остеклования этих минералов. Повидимому, особенности плавления и остеклования будут сходны с особенностями биотитового типа слюд.

Регидратация. Относительно возможной регидратации хлоритовых минералов экспериментальных данных не имеется. По аналогии со слюдами хлоритовые глинистые минералы должны медленно и, возможно, в незначительных количествах поглощать гидроксильную воду (по крайней мере, в части структуры, состоящей из слоев слюды) после нагревания их до температуры порядка 700°.

СЕПИОЛИТ-АТТАПУЛЬГИТ-ПАЛЫГОРСКИТ

Обезвоживание и фазовые изменения при нагревании. Поскольку было исследовано лишь небольшое количество образцов этих минералов, у нас нет уверенности, что полученные результаты можно распространить на всю группу.

На кривой обезвоживания (фиг. 66), приведенной Наттингом [6], видна большая потеря воды до 100° и постепенная потеря выше этой температуры до температуры полного обезвоживания около 800°. Между 200 и 400° и выше 675° наблюдается сравнительно небольшое увеличение потери воды. Мижен [12] приводит (фиг. 70) непрерывную, т. е. неравновесную, кривую потери веса для сепиолита, которая в общем аналогична кривой Наттинга: на ней видна большая потеря веса ниже 100° и постепенная потеря веса выше этой температуры. Кроме того, наблюдаются перегибы кривой, указывающие на сравнительно быструю потерю воды около 275—325°, 550—600° и выше 800°.

Дифференциальная кривая нагревания для сепиолита приведена на фиг. 76. На ней виден большой первоначальный эндотермический пик, начинающийся ниже 100°, который сопровождается рядом небольших эндотермических пиков между 200 и 700°. Температура пиков меняется у отдельных образцов. Между 700 и 800° обычно наблюдается совершенно четкая эндотермическая реакция, сопровождаемая тотчас же резкой экзотермической реакцией. Кайер [84] опубликовала дифференциальные кривые нагревания для ряда сепиолитов, на которых видны указанные выше особенности и изменения.

Некоторые колебания в данных обезвоживания сепиолитов можно отнести за счет разнообразия их состава. Кроме того, в таком минерале, как сепиолит, у которого обезвоживание протекает постепенно, соответствующие термические реакции должны быть слабыми; следует также учитывать, что небольшие изменения в технике эксперимента могут привести к несколько различным результатам. По данным Мижена [12] и Лоншамбона [85], ниже 350° выделяется и гигроскопическая и цеолитная вода. Считают, что гигроскопическая вода адсорбирована поверхностью этих минералов, а цеолитная находится в структурных каналах. Цеолитная вода теряется при более высоких температурах, и мно-

гие дифференциальные кривые нагревания сепиолитов показывают двойную эндотермическую реакцию несколько ниже 350° ; первый более низкотемпературный пик соответствует потере гигроскопической воды, а высокотемпературный пик — потере цеолитной воды. При нагревании минерала до 350° изменений в структуре не наблюдается. Выше этой температуры потеря воды сопровождается небольшими изменениями боковых измерений волокон. Параметры a , по Мижену и Лоншамбону, увеличиваются, а параметры b уменьшаются. Изменений длины волокон не наблюдается. Такую модификацию минерала исследователи назвали «сепиолит II». Измененная форма сепиолита сохраняется примерно до 700° , после чего она переходит, по данным Кайер [84], в аморфную фазу. Повидимому, гидроксильная вода сохраняется первоначально в модифицированной фазе — сепиолите II. Если продолжать нагревание, вода сначала теряется постепенно; потом, в момент разрушения структуры, выделение ее идет быстро. Высокотемпературная эндотермическая реакция при 700 — 800° соответствует последнему моменту обезвоживания и сопровождается разрушением структуры.

Экзотермическая реакция непосредственно выше 800° возникает, вероятно, в результате развития фазы, состоящей из силиката магния. При 1000° Лоншамбон [85] констатировал присутствие энстатита, а при 1300° — смеси энстатита и кристобалита.

Лоншамбон [85] на ряде кривых расширения для сепиолита показал, что перпендикулярно осям волокон при 350° происходит сжатие порядка 1%, а при 800° наступает внезапное сжатие порядка 2%. Параллельно осям волокон вплоть до 800° происходит медленное постепенное сжатие порядка 0,5%. С увеличением температуры (в этих пределах) сжатие становится все более заметным. При 800° наступает резкое сжатие в направлении, параллельном осям волокон, достигающее 2%.

Наттинг [6] дает кривую обезвоживания палыгорскита (фиг. 66). Резкая потеря воды происходит ниже 100° , затем быстрая потеря при 150 — 200° и 375 — 425° и постепенная — выше 425° ; обезвоживание заканчивается около 700° . На приводимой Лоншамбоном [13] непрерывной кривой потери веса (фиг. 70) видны те же результаты.

На дифференциальных кривых нагревания палыгорскита и аттапульгита (фиг. 76, A и C) видна первоначальная эндотермическая реакция при 200° и дополнительные эндотермические реакции около 225 — 350° и от 400 до 525° , соответствующие приблизительно интервалу резкой потери воды на кривых обезвоживания. Определенного высокотемпературного эндотермического пика не наблюдается; видимо, небольшая потеря воды несколько выше 550° не вызывает термической реакции, которую можно было бы зафиксировать.

Кайер и Энен [86] дают ряд дифференциальных кривых нагревания для палыгорскитов; они имеют те же особенности (фиг. 76, D), за исключением лишь несколько больших эндотермических реакций. Различные подвергшиеся анализу палыгорскиты дают дополнительные изменения, особенно на высокотемпературном отрезке кривых. Это объясняется, по видимому, некоторым различием в составе исследованных образцов, что вызывает изменения в высокотемпературных фазах.

Брэдли [87] установил, что молекулы воды, находящиеся в каналоподобных промежутках структуры этих минералов, выделяются при температуре ниже 100° , т. е. температуре, которая соответствует первоначальной эндотермической реакции. Вода, расположенная вокруг ионов магния, теряется при более высокой температуре, что соответствует второй эндотермической реакции. Потеря гидроксильной воды из силикатной ячейки соответствует, вероятно, третьей эндотермической реакции. Большая часть гидроксильной воды теряется при 400° ; остаток ее выделяется медленно при температурах от 450 до 700° .

Палыгорскит-аттапульгиты отличаются от сепиолитов тем, что потеря гидроксильной воды происходит более резко и обычно при более низкой температуре. Кроме того, по крайней мере некоторые сепиолиты содержат мало или совсем не содержат так называемую цеолитную воду, которая в аттапульгитах координационно связана с магнием.

По Лоншамбону [88, 89], потеря воды до температуры 400° не сопровождается структурными изменениями. Около 400° наблюдается быстрое сжатие кристаллической решетки перпендикулярно длине волокон. Измененная структура сохраняется до 775° , когда происходит ее разрушение, сопровождающееся дальнейшим сокращением. По мнению Кайера и Энена [90], результаты Лоншамбона и Брэдли подтверждают то обстоятельство, что выше 400° отражения ($hk0$) замещаются размытыми кольцами. Это объясняется дислокациями в октаэдрических элементах амфиболовых лент, что приводит к закрытию в структуре пустот или каналов с последующей утратой способности адсорбировать воду. В настоящее время сжатие решетки перпендикулярно осям волокон, описанное Лоншамбоном, не может быть объяснено.

Кайер и Энен [90] установили, что высокотемпературные фазы некоторых аттапульгит-палыгорскитов представлены энстатитом, силлиманитом и кристобалитом. Высокотемпературные отрезки дифференциальных кривых нагревания заметно отличаются, следовательно, имеется значительная разница в высокотемпературных фазах, образующихся при нагревании минералов данной группы. По аналогии с монтмориллонитовыми минералами это можно объяснить разнообразием их химического состава и, возможно, структуры. Истинная природа высокотемпературных фаз

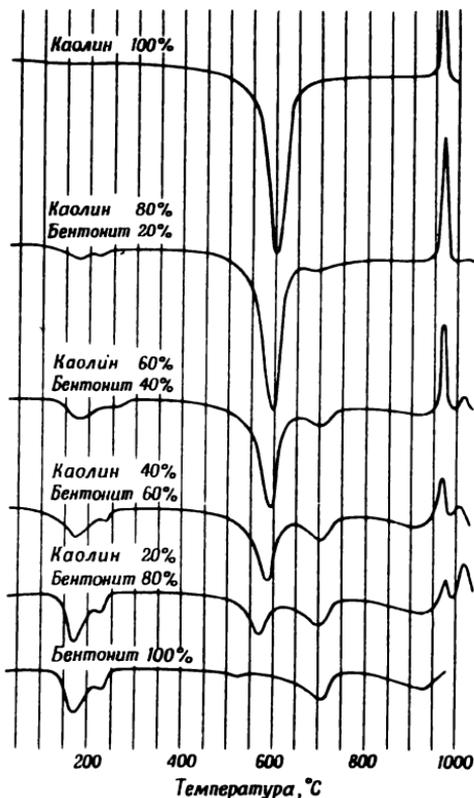
и их соотношение со структурой и составом представляют предмет дальнейших исследований.

По Гриму [91], аттапульгит и монтмориллонит плавятся при одинаковой температуре. Что касается других членов этой группы, то мы еще не имеем достоверных данных о температурах их плавления; вероятно, они будут аналогичны аттапульгиту.

Регидратация. Относительно регидратации сепиолит-аттапульгит-пальгорскитовых минералов имеется очень мало сведений. По Мижену [12], вода, выделившаяся из сепиолита при температуре ниже 350° , легко поглощается снова, в то время как вода, теряемая при более высокой температуре, обратно не поглощается. Аттапульгит-пальгорскитовые минералы имеют, вероятно, те же особенности регидратации, что и сепиолит.

СМЕСИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Многие глинистые материалы состоят из смеси различных глинистых минералов. Смеси могут быть двух типов: сочетание отдельных частиц разных минералов или переслаивание слоев разных минералов, у которых толщина слоя равна одному или нескольким элементарным слоям структуры. В смесях, состоящих из отдельных частиц, особенности обезвоживания отражают особенности обезвоживания отдельных составных частей. Многочисленные исследователи [27, 33] опубликовали кривые нагревания для искусственно приготовленных смесей различных глинистых минералов. Смеси, показанные на фиг. 92, могут выявить термические эффекты отдельных глинистых минералов с

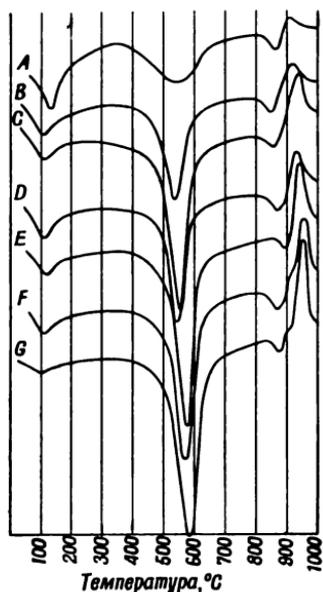


Фиг. 92. Дифференциальные кривые нагревания механических смесей каолинита и монтмориллонита (по Шпилю и др. [27]).

приготовленных смесей различных глинистых минералов с

интенсивностями, пропорциональными их относительному содержанию в образце.

Грим [37] опубликовал большое количество дифференциальных кривых нагревания для смесей глинистых минералов, приготовленных различными способами. Он показал, что термические



Фиг. 93. Дифференциальные кривые нагревания искусственно приготовленных смесей (по Гриму [37]).

A — иллит, округ Грудди, Иллинойс; *B* — иллит, 0,504 г, и каолинит K_2 , 0,252 г; *C* — иллит, 0,371 г, и каолинит K_1 , 0,371 г; *D* — иллит, 0,518 г, и каолинит K_2 , 0,259 г; *E* — иллит, 0,371 г, и каолинит K_3 , 0,371 г; *F* — иллит, 0,502 г, и каолинит K_1 , 0,251 г; *G* — иллит, 0,363 г, и каолинит K_3 , 0,363 г. Каолиниты K_1 и K_2 сравнительно слабо раскристаллизованы; K_3 хорошо раскристаллизован.

особенности зависят от тщательности перемешивания и природы самих минералов. В смесях, приготовленных путем смешения сухих порошков без последующего увлажнения, способность к обезвоживанию отдельных составляющих сохраняется в пропорциях, примерно равных их относительному количеству. Если же смешиваются суспензии отдельных минералов и особенно если смесь высушивается, а затем снова увлажняется и перемешивается несколько раз, способность к обезвоживанию отдельных компонентов значительно изменяется. Как показано на фиг. 93, иногда изменение носит такой характер, что минерал, присутствующий в смеси в подчиненном количестве, может быть не обнаружен. Так, например, минералы, содержащиеся в смеси в количестве примерно 25 %, при таких изменениях характера дегидратации могут быть не замечены. В смесях, состоящих из отдельных частиц со слабой степенью окристаллизованности, процесс обезвоживания проявляется в большей степени. Так, более четкие данные получаются у плохо окристаллизованного каолинита, чем у хорошо окристаллизованного минерала. В общем, когда частицы смеси тесно связаны друг с другом, температура, при которой происходит потеря гидроксильной воды, уменьшается. Потеря воды

идет более медленно, так что термический эффект наблюдается в значительно большем температурном интервале.

Что касается переслаивающихся смесей, опубликованные кривые показывают, что в одних случаях отдельные компоненты регистрируются данными термического анализа, в других случаях этого не наблюдается. Грим и Роулэнд [33] показали, что ряд образцов, считавшихся бейделлитами, дал термические кри-

выс, характерные для смесей. Согласно Гриму и Брэдли [77] (фиг. 74), сарошпатит и браваизит из типичных месторождений являются смесями слюды и монтмориллонита; оба компонента этих смесей выявляются термическими кривыми. Другие образцы, представляющие смесь иллита и монтмориллонита, дают термические данные, заставляющие предполагать о наличии лишь одного минерала (фиг. 74). Повидимому, при анализе смеси иллита и хлорита не всегда могут быть определены оба компонента.

В неопубликованной работе автора с сотрудниками указывается, что некоторые бентониты из Техаса, состоящие из смеси почти равных количеств каолинита и монтмориллонита с малым содержанием железа, дают один эндотермический пик около 600° при потере гидроксильной воды. В противоположность этому некоторые каолины из Джорджии содержат от 15 до 20% монтмориллонита и дают дифференциальные кривые нагревания с четкими термическими реакциями как для каолинита, так и для монтмориллонита.

Мы пока не можем установить, в каких именно случаях отдельные компоненты выявляются с помощью обезвоживания, в каких не выявляются и существует ли здесь какая-либо закономерность. Способность давать свою индивидуальную реакцию уменьшается с уменьшением относительного количества данного компонента в образце. Другим фактором, возможно, является природа переслаивания. Например, если толщина слоя компонента, присутствующего в смеси, равна одной элементарной ячейке, он не обнаруживается, но то же количество этого минерала может быть обнаружено, если он находится в слоях толщиной в несколько элементарных ячеек. Разнообразие в химическом составе также имеет значение. Так, в смесях иллитов и монтмориллонитов монтмориллонит одного состава обнаруживается более легко, чем монтмориллонит другого состава.

Данные дифференциальных термических анализов широко применяются для определения глинистых минералов. В некоторых случаях количественные определения были сделаны исключительно на основании этих данных. Однако такие определения требуют большой осторожности, так как данные дифференциальных термических анализов базируются иногда на характеристиках, полученных для небольшого количества чистых глинистых минералов. Достоверные определения чаще всего могут быть сделаны лишь на основании данных, полученных несколькими методами исследования, например дифференциальным термическим анализом совместно с рентгеновским и химическим анализами. По существу, у нас нет определенных достоверных сведений о высокотемпературных фазах, образующихся в смесях глинистых минералов. Возможно начальная высокотемпературная фаза переслаивающихся смесей в не-

которых случаях может значительно отличаться от фазы отдельного составляющего смесь компонента. Это предположение основано на том, что высокотемпературные отрезки термических кривых таких смесей имеют различный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thomas M. D., Aqueous vapour pressure of soils, *Soil Sci.*, **25**, 409—418, 485—493 (1928).
2. Puri A. N., Crowther E. M., Keen B. A., The relation between the vapour pressure and water content of soil, *J. Agr. Sci.*, **15**, 68—76 (1925).
3. Kuron H., Adsorption von Dampfen und Gasen an Boden und Tonen und ihre Verwendung, *Kolloid-Beihefte*, **36**, 178—256 (1932).
4. Alexander L. T., Haring M. M., Vapour pressure-water relations for certain typical soil colloids, *J. Phys. Chem.*, **40**, 195—205 (1936).
5. Nagelschmidt G., The identification of minerals in soil colloids, *J. Agr. Sci.*, **29**, 477—501 (1939).
6. Nutting P. G., Some standard thermal dehydration curves of minerals, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 197E*, 197—216 (1943).
7. Ross C. S., Kerr P. F., The kaolin minerals, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 165E*, 151—175 (1931).
8. Ross C. S., Kerr P. F., Halloysite and allophane, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 185G*, 135—148 (1934).
9. Kelley W. P., Jenny H., Brown S. M., Hydration of minerals and soil colloids in relation to crystal structure, *Soil. Sci.*, **41**, 259—274 (1936).
10. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205B*, 23—80 (1945).
11. Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F., The mica in argillaceous sediments, *Am. Min.*, **22**, 813—829 (1937).
12. Migeon G., Contribution à l'étude de la définition des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **59**, 6—133 (1936).
13. Longchambon H., Sur les caractéristiques des palygorskites, *Compt. rend.*, **204**, 55—58 (1937).
14. Le Châtelier H., De l'action de la chaleur sur les argiles, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **10**, 204—211 (1887).
- 14a. Wohlin R., Beitrage zur Kenntnis der Thermischen Analyse von Tonen, Bauxiten und einigen verwandten Körper, *Sprechsaal*, **46**, 719—721, 733—735, 749—751, 767—769 (1913).
15. Roberts-Austen J., Fifth report of the alloys research committee, *Proc. Inst. Mech. Engrs. (London)*, **35** (1899).
16. Burgess G. K., On methods of obtaining cooling curves, *Natl. Bur. Standards (U. S.) Tech. News Bull.*, **5**, 199—225 (1908—1909).

17. Fenner C. N., The stability relations of the silica minerals, *Am. J. Sci.*, ser. 4, **36**, 331—384 (1913).
18. Kracek F. C., The polymorphism of sodium sulphate, I, Thermal analysis, *J. Phys. Chem.*, **33**, 1281—1303 (1929).
19. Kracek F. C., Bowen N. L., Morey G. W., The system potassium metasilicate-silica, *J. Phys. Chem.*, **33**, 1857—1879 (1929).
20. Houldsworth H. S., Cobb J. W., The behaviour of fireclays, bauxites, etc., on heating, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **22**, 111—137 (1922—1923).
21. Satoh S., Heat effects on fireclays and their mixtures, *Science Repts. Tôhoku Imp. Univ.*, ser. 3, **1**, 157—203 (1923).
22. Orcel J., Analyse thermique des chlorites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **50**, 278—322 (1927).
23. Orcel J., L'emploi de l'analyse thermique différentielle dans la détermination des constituants des argiles, des laterites, et des bauxites, *Congr. Intern. Min. Mét. et Géol. Appl.*, **1**, 359—373 (1935).
24. Orcel J., Caillere S., L'analyse thermique différentielle des argiles à montmorillonite (bentonites), *Comp. rend.*, **197**, 774—777 (1933).
25. Grim R. E., Method and application of differential thermal analysis, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **53**, 1031—1053 (1951).
26. Берг Л. Г., Николаев В. И., Роде Е. Я., Термография, Изд. АН СССР, М., 1944.
27. Spiel S., Berkelheimer L. H., Pask J. A., Davies B., Differential thermal analysis—its application to clays and other aluminous minerals, *U. S. Bur. Min. Tech. Pap. 664* (1945).
28. Kerr P. F., Kulp J. L., Multiple differential thermal analysis, *Am. Min.*, **33**, 387—419 (1948).
29. Arens P. L., A study of the differential thermal analysis of clays and clay minerals, Wageningen, Netherlands, 1951.
30. Mackenzie R. C., Differential thermal analysis of clay minerals, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, **11**, 55—59 (1950).
31. Grimshaw R. W., Heaton E., Roberts A. L., Constitution of refractory clays, II, thermal analysis methods, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **44**, 76—92 (1945).
32. Gruver R. M., Precision method of thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 323—328 (1948).
33. Grim R. E., Rowland R. A., Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials, *Am. Min.*, **27**, 746—761, 801—818 (1942).
34. Norton F. H., Critical study of the differential method for the identification of the clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 54—63 (1939).
35. Rowland R. A., Jonas E. C., Variations in differential thermal analyses curves of siderite, *Am. Min.*, **34**, 550—558 (1949).
36. Rowland R. A., Lewis D. R., Furnace atmosphere control in differential thermal analyses, *Am. Min.*, **36**, 80—91 (1951).

37. Grim R. E., Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals, *Am. Min.*, **32**, 493—501 (1947).
38. Berkelheimer L. H., Differential thermal analyses of Quartz, *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.*, 3763 (1944).
39. Dean L. A., Differential thermal analysis of Hawaiian Soils, *Soil Sci.*, **63**, 95—105 (1947).
40. Comefero J. E., Fischer R. B., Bradley W. F., Mullitization of kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 254—259 (1948).
41. DeKeyser W., A study of kaolin and some Belgian clays, *Ann. Mines Belg.*, **40**, 711—806 (1939).
42. Grim R. E., Bradley W. F., Rehydration and dehydration of the clay minerals, *Am. Min.*, **33**, 50—59 (1948).
43. Insley H., Ewell R. H., Thermal behaviour of kaolin minerals, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **14**, 615—627 (1935).
44. McVay T. M., Thompson C. L., X-ray investigation of the effect of heat on China clay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **11**, 829—841 (1928).
45. Wilm D., Hofmann U., Endell K., Ueber die Bedeutung von röntgeninterferenz Untersuchungen bei hohen Temperaturen für keramisch Forschung, *Sprechsaal*, **38** (1934).
46. Richardson H. M., Phase changes which occur on heating kaolin clays, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. III, 76—85, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951).
47. Glass H. D., Illinois State Geological Survey, личное сообщение.
- 47a. Johns W. D., The mineralogy of flint clays and associated fireclays, тезисы диссертации, Illinois, 1952.
48. Bertorelli O. L., Williams I., Preparation of mullite, U. S. Patent 2, 536, 122, 1949.
49. Caillere S., Henin S., Ture S., Investigation of the differential thermal analysis of clays, *Compt. rend.*, **223**, 383—384 (1946).
50. Parmelee C. W., Rodriguez A. R., Catalytic mullitization of kaolinite by metallic oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**, 1—10 (1942).
51. Crookston J. A., The effect of exchangeable bases on the fired properties of fireclays, тезисы диссертации, Univ. of Illinois (1949).
52. Hyslop J. F., McMurdo A., The thermal expansion of some clay minerals, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **37**, 180—182 (1938).
53. Harmon C. G., Parmelee C. W., Testing and classification of ball clays—thermal history, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 280—286 (1942).
54. Rieke R., Mauve L., Zur Frage des Nachweises des mineralischen Bestandteile der Kaoline, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **23**, 119—150 (1942).
55. Norton F. H., Refractories, McGraw-Hill, New York, 1949.
56. Van Nieuwenberg C. J., Pieters H. A. J., Rehydration of meta-kaolin and the synthesis of kaolin, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **10**, 260—263 (1929).
57. Schachtschabel P., Dehydration and rehydration of kaolin, *Chem. Erde*, **4**, 395—419 (1930).

58. Brindley G. W., Goodyear J., X-ray studies of halloysite and metahalloysite, II, The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity, *Min. Mag.*, **28**, 203—215 (1948).
59. Kerr P. F., Kulp J. L., Hamilton P. K., Differential thermal analyses of reference clay mineral specimens, Rept. 3, *Am. Petroleum Inst. Project 49*, Columbia Univ., New York (1949).
60. Bradley W. F., Diagnostic criteria for clay minerals, *Am. Min.*, **30**, 704—713 (1945).
61. MacEwan D. M. C., Complexes of clays with organic compounds I, Complex formation between montmorillonite and halloysite and certain organic liquids, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 349—367 (1948).
62. Brindley G. W., The kaolin minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. II, 32—75, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Уокер Г. Ф., Вермикулит и некоторые родственные ему минералы со смешанными слоями (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин, Издательство иностранной литературы, 217—241, 1955).
63. Bates T. F., Hildebrand F. A., Swineford A., Morphology and structure of endellite and halloysite, *Am. Min.*, **35**, 463—484 (1950).
64. Caldwell O. G., Marshall C. E., A study of some chemical and physical properties of the clay minerals nontronite, attapulgite and saponite, *Coll. Agr. Univ. Missouri Research Bull.* **354** (1942).
65. Thilo E., Schunemann H., Chemical studies of silicates, IV, Behavior of pyrophyllite on heating and the existence of «water-free» pyrophyllite, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **230**, 321—325 (1937).
66. Grim R. E., Bradley W. F., Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 242—248 (1940).
67. Bradley W. F., Grim R. E., High temperature thermal effects of clay and related materials, *Am. Min.*, **36**, 182—201 (1951).
68. Page J. B., Differential thermal analyses of montmorillonite, *Soil Sci.*, **56**, 273—283 (1943).
69. McConnell D., The crystal chemistry of montmorillonite, *Am. Min.*, **35**, 166—172 (1950).
70. Thilo E., Rogge G., Chemische Untersuchungen von Silikaten, VIII, *Ber. Deut. Chem. Ges. B.*, **72**, 341—362 (1939).
71. Steger W., Die Längenänderungen von Kaolinen und einigen anderen Tonmineralien Beim Brennen bis 1100°, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **23**, 46—92, 157—174 (1942).
72. Hofmann U., Endell J., Die Abhängigkeit des Kationaustausches und der Quellung bei Montmorillonit von der Vorerhitzung, *Ver. Deut. Chemiker, Beiheft*, **35**, 10 (1939).
73. Walker G. F., Vermiculite and some related mixed-layer minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. VII, 199—223, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951).

74. Barshad I., The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystall lattice, *Am. Min.*, **35**, 225—238 (1950).
75. Roy R., Decomposition and resynthesis of the micas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 202—210 (1949).
76. Walker G. W., The decomposition of biotite in soils, *Min. Mag.*, **28**, 693—703 (1940).
77. Grim R. E., Bradley W. F., The mica clay minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. V, 138—172, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Грим Р. Е., Брэдли В. Ф., Браун Г., Слюдистые минералы глин (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 160—190, 1955).
78. Mackenzie R. C., Walker G. W., Hart R., Illite in decomposed granite at Ballater, Aberdeenshire, *Min. Mag.*, **28**, 704—713 (1949).
79. Maegdefrau E., Hofmann U., Glimmerartige Mineralien als Tonsubstanzen, *Z. Krist.*, **98**, 31—59 (1937).
80. Zwetsch A., Röntgenuntersuchungen in der Keramik, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **14**, 2—14 (1934).
81. Orcel J., Renaud P., Dehydration of ferromagnesian chlorites, *Compt. rend.*, **212**, 918—920 (1941).
82. Barshad I., Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base-exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves and water content, *Am. Min.*, **33**, 655—678 (1948).
83. Brindley G. W., Ali S. Z., Thermal transformations in magnesian chlorites, *Acta Cryst.*, **3**, 25—30 (1950).
84. Caillere S., Etude de quelques silicates magnésiens à facies asbestiforme ou papyrace n'appartenant pas du groupe de l'antigorite, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **59**, 353—386 (1936).
85. Longchambon H., Sur certaines caractéristiques de la sepiolite d'Ampandandrava et la formule des sepiolites, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **60**, 232—276 (1937).
86. Caillere S., Henin S., Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols, *Ann. Agron.*, **17**, 23—72 (1947).
87. Bradley W. F., The structural scheme of attapulgite, *Am. Min.*, **25**, 405—413 (1940).
88. Longchambon H., On the characteristic properties of palygorskite, *Compt. rend.*, **203**, 672—674 (1936).
89. Longchambon H., Recueil des communications du congrès technique de l'industrie de céramique, 75—141, 1938.
90. Caillere S., Henin S., Palygorskite-attapulgite, X-ray identification and structure of the clay minerals, Chap. IX, 234—243, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951). Имеется русский перевод: Кайер и Энен, Пальгорскит и аттапульгит (в сборнике статей «Рентгеновские методы определения минералов глин», Издательство иностранной литературы, 251—259, 1955).

91. Grim R. E., Relation of the composition to the properties of clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **22**, 141—151 (1939).

Дополнительная литература

- Allaway W. H., Differential thermal analyses of clays treated with organic cations as an aid in the study of soil colloids, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **13**, 183—188 (1948).
- Августиник А. И., Тандура П. З., Сверчкова Л. И., Механизм термических реакций в тальке при нагревании, *Журнал прикл. химии*, **22**, 1156—1159 (1949).
- Белянкин Д. С., Иванова В. П., О поведении монтмориллонита при высоких температурах, *ДАН СССР*, **18**, 279—289 (1938).
- Dubois P., Balance-analyseur thermique à enregistrement photographique, *Bull. Soc. Chim. France*, **3**, 1178—1181 (1936).
- Eitel W., Muller H. O., Rodzewski O. E., Uebermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **20**, 165—180 (1939).
- Endell K., Ardenne M., Demonstration of sintering and fusion of ceramic raw material in a heated electron microscope, *Kolloid-Z.*, **104**, 223—231 (1943).
- Faust G. T., Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies, *Am. Min.*, **33**, 337—345 (1948).
- Фреберг А. К., Интерпретация второго экзотермического эффекта при термическом анализе огнеупорных глин, *ДАН СССР*, **28**, 90—92 (1940).
- Garcia F. G., Effect of heat treatment on the hydration capacity of montmorillonite, *Anales Fis. y Quim. B*, **45**, 1183—1210 (1949).
- Gilard P., Autoclave treatment of kaolin and metakaolin, *Verre Silicates Ind.*, **13**, 57—59 (1948).
- Горбунов Н. И., Шурыгина Е. А., Термические кривые минералов, входящих в почвы и осадочные породы, *Почвоведение*, 367—373 (1950).
- Grim R. E., Method and application of differential thermal analysis, *Ann. New York Acad. Sci.*, **53**, 1031—1053 (1951).
- Grim R. E., Rowland R. A., Differential thermal analyses of clay and shales—a control and prospecting method, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 65—76 (1944).
- Gruver R. M., Henry E. C., Heystek H., Suppression of thermal reactions of kaolinite, *Am. Min.*, **34**, 769—873 (1949).
- Hendricks S. B., Goldich S. S., Nelson B. A., A portable differential thermal analysis unit for bauxite exploration, *Econ. Geol.*, **41**, 64—76 (1946).
- Honus A., The thermal decomposition of kaolin and the compounds which form from kaolin at higher temperatures stavivo 387 (1936); *Chem. Obzor*, **12**, Abstracts 96 (1937).
- Hyslop J. F., Decomposition of clay by heat, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **43**, 49—51 (1944).

- Jourdain M. A., Recherches sur les constituents des argiles réfractaires à l'aide de l'analyse thermique, *Ceramique*, **40**, 135—141 (1937).
- Jung U., Chemical and physical nature of the dehydration and rehydration of kaolin, *Chem. Erde*, **7**, 113—120 (1932).
- Keller W. D., Westcott J. F., Differential thermal analyses of some missouri fireclays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **31**, 100—105 (1948).
- Kelley W. P., Page J. B., Criteria for the constituents of soil colloids, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **7**, 175—181 (1942).
- Kiefer C., Thermal dehydration of phyllic minerals, *Compt. rend.*, **229**, 1021—1022 (1949).
- Larsen E. S., Stieger G., Dehydration and optical studies of alunogen, nontronite and griffithite, *Am. J. Sci.*, ser. 15, **5**, 1—19 (1928).
- McCarter W. S. W., Krieger K. A., Heinemann H., Thermal activation of attapulgus clay, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 529—533 (1950).
- Меншуткин Б. М., История термического анализа, *Тр. отдела физико-химического анализа Инст. общей химии АН СССР*, **8**, 373—406 (1936).
- Mervielli J., Boureille A., Identifications des argiles céramique par la thermobalance, *Bull. Soc. Franç. Céram.*, **7**, 18—27 (1950).
- Munier P., Prediction of the time-temperature curve for the shrinkage of ceramic products, *Chaleur & Ind.*, **26**, 87—93, 120—128 (1945).
- Norin R., The decomposition products of kaolinite, *Geol. Fören. i. Stockholm Förh.*, **66**, 15—18 (1944).
- Norton F. H., Lawrence W. G., Notes on anomalous heat adsorption of kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**, 388—389 (1943).
- Rios E. G., Vivaldi J. L., Silicates of laminar structure, I, Hydration, *Anales Fis. y Quím. B.*, **45**, 291—342 (1949).
- Роде Е. Я., Роде Т. В., Физико-химическая природа нонтронита, *ДАН СССР*, **15**, 273—278 (1947).
- Siefert A. C., Studies on the hydration of clays, тезисы диссертации, Pennsylvania State College, 1942.
- Stringham B., Taylor A. O., Nontronite at Bingham, Utah, *Am. Min.*, **35**, 1060—1066 (1950).
- Tscheiswili L., Bussem W., Weyl W., Metakaolin, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **20**, 249—276 (1939).
- Urbain P., Introduction à l'étude pétrographique et géochimique des roches argileuses, *Actualités Sci. et Ind.*, **50** (1935).
- Zvanut F. J., Wood L. J., X-ray investigation of the pyrochemical changes in missouri halloysite, *J. Am. Ceram. Soc.*, **20**, 251—255 (1937).
- Келлер Э. К., Леонов А. П. *, О поведении каолина при нагревании, *Успехи химии*, **22**, в. 3, 334—354 (1953).

* Дополнение редактора.

ГЛАВА 10

РЕАКЦИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Проводившиеся на протяжении многих лет в различных областях науки исследования глинистых минералов доказали существование нескольких типов реакций между основными компонентами глины и органическим материалом. Например, в прежней литературе [1] обесцвечивание нефти глиной объяснялось адсорбцией некоторых компонентов нефти, которая вызывала изменение природы нефти, а следовательно, и ее обесцвечивание.

В области сельского хозяйства доказано существование нескольких видов взаимодействия между неорганическим и органическим веществами во многих почвах. Так, например, Демолин и Барбье [2] установили четкую фиксацию гумусовой кислоты и протеина глиной, а Маттсон [3] демонстрировал восстановление емкости обменных оснований путем обработки глины протеином. Седлецкий [4], исследовав этот вопрос весьма детально, пришел к выводу, что в большинстве почв содержатся органико-глинистые комплексы. Кроме того, цветные реакции, протекающие при смешении (см. стр. 317—320) некоторых глин и органических веществ, служат дополнительным доказательством существования таких реакций. Интенсивность или изменение окраски обуславливаются типом реакции между глиной и добавленным органическим веществом. Изменения оптических свойств монтмориллонита и галлуазита при погружении их в некоторые масла (см. стр. 333—336) также доказывают реакцию между указанными глинистыми минералами и некоторыми органическими веществами.

Пока не была точно установлена природа основных составных частей глин и почв, нельзя было правильно представить ход реакций между компонентами глины и органическим веществом и понять значение органико-глинистых комплексов. После того как установили, что глинистые материалы сложены мелкими кристаллическими частичками, и определили их структуру, можно было создать новую основу для изучения органико-глинистых реакций. С 1930 г. для решения этой проблемы проведены большие работы, и в настоящее время характер органико-глинистых реакций довольно хорошо установлен. Так, в 1934 г. Смит [5]

производил реакцию органических оснований и их солей с монтмориллонитом и доказал, что эта реакция была реакцией ионного обмена. Гизекинг и Дженни [6] в 1936 г. показали, что метиленовая голубая замещает сорбированные катионы в некоторых глинах, а позднее Гизекинг [7] и его сотрудники [8, 9] определенно установили, что органические ионы вступают в реакции ионного обмена с глинистыми минералами, особенно с монтмориллонитом.

Гофманн и его сотрудники [10] в 1934 г. показали, что размеры оси *c* монтмориллонита после обработки спиртом, ацетоном и эфиром изменяются. В 1939 г. Энсмингер и Гизекинг [8] точно установили, что органические ионы могут сорбироваться на базальной плоскости монтмориллонита.

В ранней работе Гофманна и других [10] в 1934 г. и работах Майерса [11] и Шарова [12] в 1937 г. высказывалась мысль, что органические вещества с полярно активными группами могут адсорбироваться глинистыми минералами. Брэдли [13, 14] в 1945 г. и приблизительно в то же самое время и совершенно независимо Мак-Эван [15, 16] отчетливо показали, что неионные органические молекулы с полярным характером могут адсорбироваться глинистыми минералами. Эти исследователи обсуждали также природу связи между неионными органическими молекулами и глинистыми минералами.

РЕАКЦИИ С МОНТМОРИЛЛОНИТОМ И ГАЛЛУАЗИТОМ

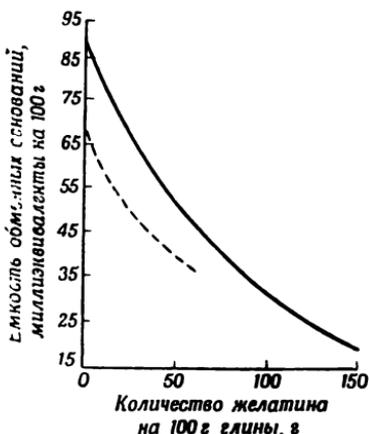
Реакции монтмориллонита и галлуазита с органическими веществами изучены более полно, чем реакции других глинистых минералов; эти реакции хорошо иллюстрируют как природу реакций, так и их влияние на некоторые свойства самих глинистых минералов, поэтому они будут описаны первыми и более подробно.

Ионные реакции. Многие обычные органические катионы содержат основные аминные группы. Реакция между этими веществами и глинистыми минералами была изучена наиболее детально. Этими катионами являются ионы аммония, в которых один или несколько водородов замещены органическими группами. Вследствие низкой емкости обменных оснований такие реакции с галлуазитом относительно более слабы и менее важны. Органические ионы удерживались вокруг краев частичек тем же самым механизмом связи, как и у монтмориллонита.

Данные фиг. 94, по Энсмингеру и Гизекингу [9], показывают, что адсорбция желатина может заметно влиять на емкость обменных оснований монтмориллонита и монтмориллонитовых почв. Желатино-глинистые комплексы были приготовлены путем смешивания щелочных суспензий желатина с глиной и последующего

подкисления до pH 2,6 уксусной кислотой. Эти авторы показали, что протеин не снижает емкости обменных оснований в щелочных средах. Однако с увеличением концентрации водородных ионов емкость обменных оснований увеличивается. На основании возрастания концентрации водородных ионов, увеличивающей основные свойства протеина, они заключили, что протеин адсорбируется как катион.

Данные табл. 30, по Хендриксу [17], показывают, что емкость обменных оснований, определенная с относительно небольшими органическими молекулами, остается почти той же самой, которая была найдена путем замещения водородных ионов ионами бария. Хендрикс показал также, что чрезвычайно слабые основания, подобные *o*- и *m*-нитроанилину, солей с монтмориллонитом не образуют и что большие молекулы, подобные алкалоидам, бруцину (*стрихно*-группа) и кодеину (группа *морфина*), нейтрализуют водород глины меньше (несмотря на то, что они являются более сильными основаниями), чем анилин и бензидин. Так, кодеин в концентрации от 4 до 0,5 мг-экв



Фиг. 94. Влияние адсорбции желатина на емкость обменных оснований монтмориллонита (по Энсмингеру и Гизекингу [9]). Сплошная линия — монтмориллонит; коллоидальная фракция почвы из Гартсбурга — пунктирная линия.

Таблица 30

Емкость обменных оснований монтмориллонита с некоторыми органическими катионами, по Хендриксу (17)

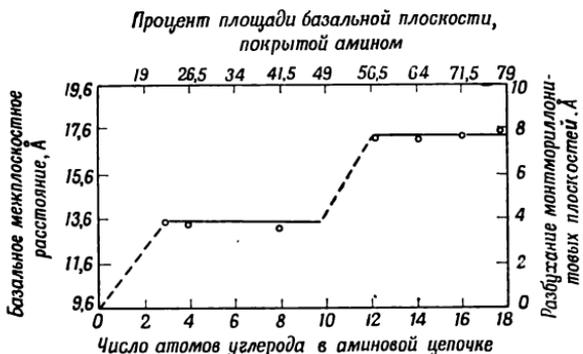
Основание	Емкость обменных оснований, мг-экв на 100 г
Бензидин	91
<i>p</i> -Аминодиметиланилин	90
<i>p</i> -Фенилендиамин	86
α -Нафтиламин	85
2,7-Диаминофлюорен	95
Пиперидин	90
Барий	90—94

кислой глины в 25 см³ воды нейтрализует 0,63 мг-экв водорода на 1 г глины, а бруцин нейтрализует 0,65 мг-экв водорода на 1 г монтмориллонита. Различие (около 0,30 мг-экв на 1 г) между этими количествами и емкостью обмена монтмориллонита (см. табл. 30) представляет количество водорода, перекрытого большими молекулами алкалоида; при нейтрализации другими молекулами (*эффект перекрытия*) этого не наблюдается. Органические ионы более крупные, чем площадь на одну обмениваемую позицию, т. е. около 80 Å², будут приводить к эффекту

перекрытия. Хендрикс показал, что обе группы органического диамина способны нейтрализовать кислую глину.

Хендрикс [7] утверждал также, что органические ионы в дополнение к кулоновским силам удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. В общем большие ионы более сильно адсорбируются вследствие наличия больших сил Ван-дер-Ваальса и большие органические ионы с трудом или вовсе не могут замещать мелкие ионы. Грим, Аллавей и Кутберт [18] показали, что мелкие ионы адсорбируются только сверх емкости обменных катионов, поскольку большие ионы могут быть адсорбированы в избытке, и что эти избыточные молекулы не диссоциируют и, вероятно, адсорбируются силами Ван-дер-Ваальса. Брэдли и Грим [19] считали, что кулоновские силы дополняются связями С—Н...О (см. стр. 301—303) между органической молекулой и поверхностью глинистого минерала.

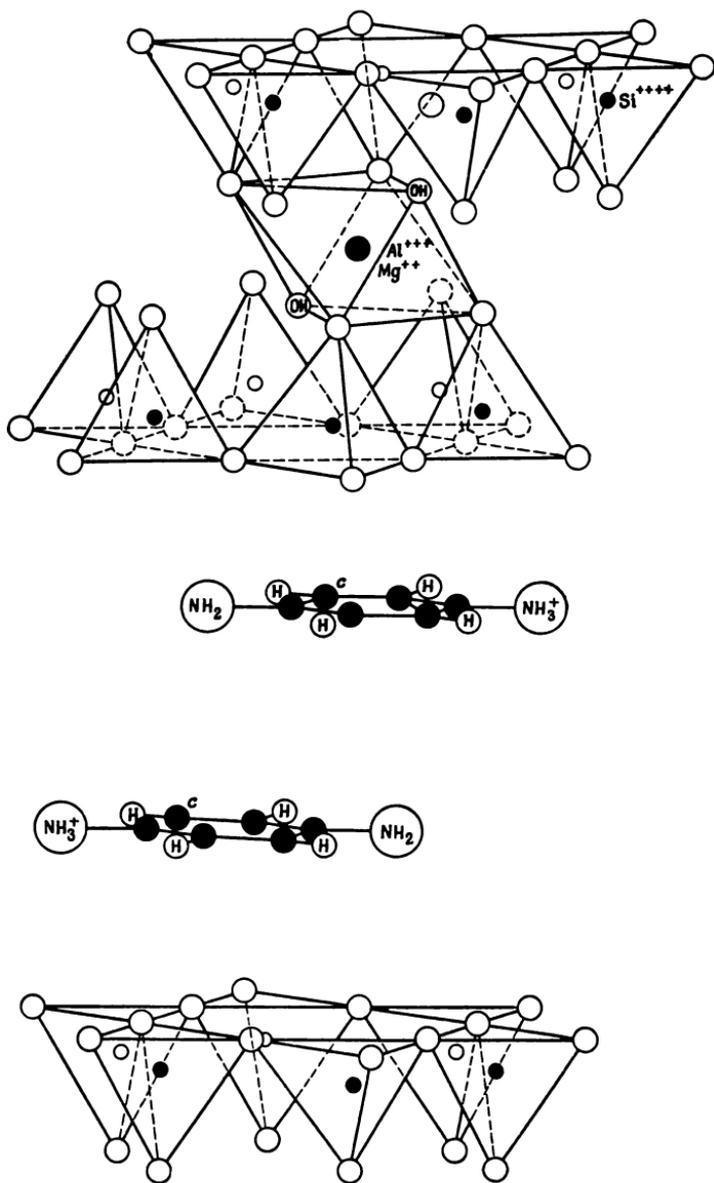
Адсорбция органических ионов на поверхности базальной плоскости монтмориллонита регистрируется изменением расстояний вдоль оси *c* монтмориллонитовой ячейки в зависимости от



Фиг. 95. Влияние длины аминной цепочки на базальное межплоскостное расстояние монтмориллонита (по Жордану [20]).

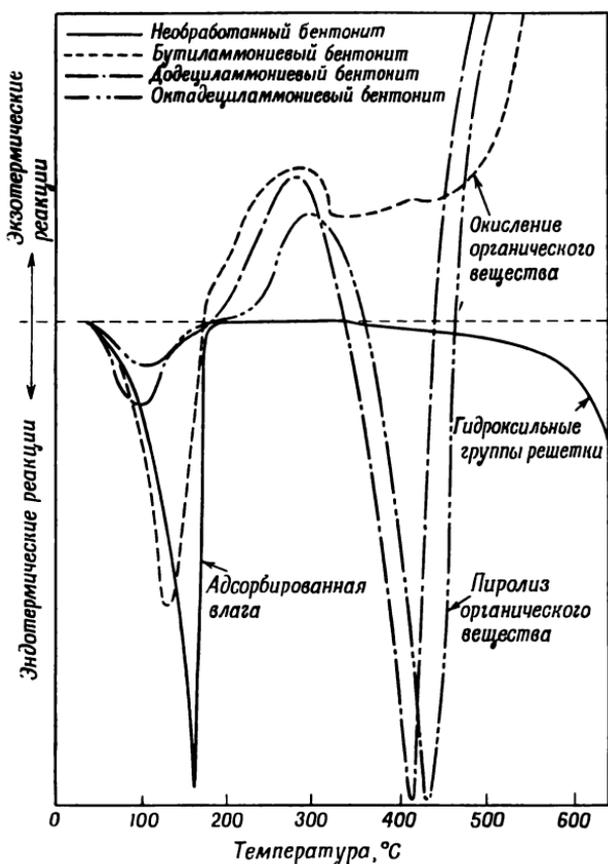
адсорбции (фиг. 95). По мнению Хендрикса [17], изученные им органические ионы ориентируются между слоями монтмориллонита так, что почти не происходит расширения слоев: пластинчатые ионы ложатся своей плоской поверхностью параллельно базальной плоскости монтмориллонитовой чешуйки (фиг. 96).

Хендрикс [17], Брэдли и Грим [19] и Жордан [20] показали, что на поверхности базальной плоскости монтмориллонита может быть адсорбировано более одного молекулярного слоя некоторых органических веществ. Жордан определил межплоскостное расстояние вдоль оси *c* монтмориллонита из бентонита Вайоминга, обработанного алифатическим амином с цепочкой увеличенной длины. На фиг. 95 расстояние вдоль оси *c* дано как



Фиг. 96. Схематическое изображение положения органических катионов между слоями монтмориллонита (по Хендриксу [17]).

функция длины цепочки амина, причем общая внутренняя поверхность, приходящаяся на одну позицию обмениваемого катиона, принята равной 165 \AA^2 . Ступенчатость разобшения чешуек в пределах расстояния в 4 А, которое является приблизительно вандерваальсовой толщиной метиловой группы, указывает, что цепочки лежат листочками вдоль поверхности чешуек

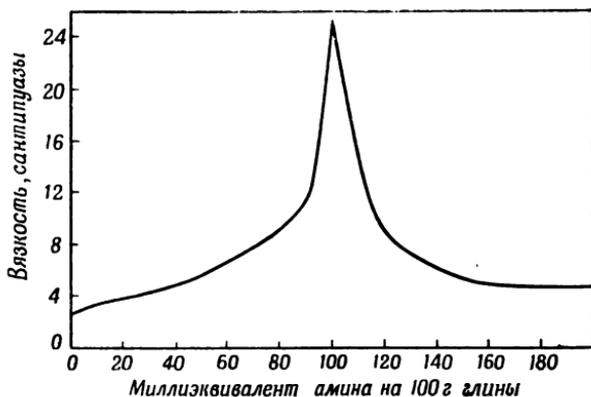


Фиг. 97. Дифференциальные термические кривые необработанного и обработанного амином монтмориллонита (по Жордану [21]).

глины; плоскость зигзагообразной углеродной цепочки параллельна плоскости минерала. Поэтому площади, покрытые аминными цепочками, подсчитаны на основании атомных расстояний, приведенных на фиг. 95. Если органические цепочки занимают меньше половины имеющейся площади на одну обменную позицию, то органические молекулы, находящиеся на верхней по-

верхности одного слоя, располагаются между этой поверхностью и нижней частью поверхности слоя, расположенного выше; таким образом, результирующее разобщение двух слоев составляет 4 Å, или толщину одной углеводородной цепочки. Если цепочки занимают более 50% площади поверхности на обменную позицию, то смежные листочки неспособны подойти друг к другу на расстояние ближе 8 Å; эта величина определяет толщину двух углеводородных цепочек.

Водо-адсорбирующие свойства монтмориллонита сильно уменьшаются, если базальная поверхность минерала покрыта



Фиг. 98. Влияние уксуснокислого октадециламина на вязкость монтмориллонита (бентонит, Вайоминг) (по Жордану [21]).

Концентрация суспензии 1,9%.^о

органическими ионами. В общем, чем больше органический ион, тем сильнее уменьшается водо-адсорбирующая емкость. На фиг. 97 показаны дифференциальные кривые для необработанного монтмориллонита из бентонита Вайоминга и для бутилдодецил- и октадециламиновых комплексов той же глины после выдержки ее в атмосфере 75-процентной влажности в течение 4 дней. Эти кривые показывают прогрессивное уменьшение высоты низкотемпературного эндотермического пика. Такое понижение является результатом потери адсорбированной воды с возрастанием размеров алифатических цепочек. Гизекинг [7], Хендрикс [17], Грим, Аллавей и Кутберг [18] представили данные (основанные на связи адсорбции воды с адсорбцией амина), которые приводят к тем же выводам.

Жордан [21] показал, что вязкость водно-бentonитовой суспензии изменяется с количеством воздействующего амина и что максимум воздействия получен в области полного обмена катионами. Как показано на фиг. 98, максимум флоккуляции

с максимумом вязкости в октадециламин-монтмориллоните возникает тогда, когда количество добавленного амина почти точно равно емкости обменных оснований.

Адсорбция полярных молекул. Дебай [22] показал, что многие неионные и органические молекулы из-за отсутствия симметрии распределения электронов в пределах отдельной молекулы являются диполями. Такие молекулы ведут себя так, как если бы они были центрами положительных и отрицательных зарядов. Так как структуры глинистых минералов также полярны, если они находятся в контакте с жидкостями, растворами или суспензиями, содержащими полярные вещества, то отрицательные центры на глинистых минералах притягивают положительные центры полярных веществ окружающей жидкости, а положительные центры притягивают отрицательные центры окружающих полярных частичек. Это представление о дипольном характере адсорбции важно как общая идея. Однако оно порождает мысль, что во многие молекулы может входить больше одной полярной группы, и поэтому встречаются некоторые совершенно стабильные ассоциации с молекулами, не имеющими диполей.

Молекула воды полярна, и вода является наиболее важным полярным веществом, сорбируемым глинистыми минералами. Брэдди [13] в 1945 г. показал, что гликоли, полигликоли и полигликолевые эфиры, адсорбированные на поверхности базальной плоскости монтмориллонита, вытесняют воду с этой поверхности. Почти одновременно и совершенно независимо Мак-Эван [15, 16] показал, что на поверхности базальной плоскости монтмориллонита и галлуазита могут адсорбироваться разнообразные полярные органические молекулы (табл. 31). Межплоскостное расстояние вдоль оси *c* для обоих минералов изменяется с адсорбцией органических молекул. Неорганические катионы, присутствующие на поверхности глинистых минералов, не обязательно вытесняются адсорбцией органических молекул.

На основании диффракционных данных одномерного синтеза Фурье Брэдди [13] вычислил, что полярные молекулы прикрепляются к поверхности глины через связи С—Н...О (поверхность глинистого минерала). Мак-Эван [23] пришел к тому же самому выводу относительно природы связи. В общем сорбционная энергия для дипольных органических молекул значительно больше, чем для молекул воды. Монтмориллонит, дегидратированный при 400—500°, не регидратируется в воде, а будет впитывать гликоль и при этом разбухать. Органические дипольные молекулы ориентированы между базальными поверхностями глинистых минералов максимально плоско.

Брэдди показал, что некоторые органические диполи адсорбируются на монтмориллоните в виде сложных молекулярных

Таблица 31

Данные для монтмориллонит- и галлуазиторганических комплексов,
по Мак-Эвану [23]

Комплексообразующие вещества	Монтмориллонит					Галлуазит			
	метод обра- ботки	Δ наблюдае- мая	Δ вычислен- ная	количество слоев	основания, насыщающие глину	метод обра- ботки	Δ наблюдае- мая	Δ вычислен- ная	количество слоев
Нормальные одно- водные спирты .	<i>a</i>	7,4	6,9	2	NH_4^+	<i>a</i>	3,4	...	1
Метанол . . .	<i>b</i>	7,2	Ca^{++}				
Этанол	<i>a</i>	7,9	8,1	2	NH_4^+	<i>a</i>	2,8 <i>d</i>		
1-Пропанол . .	<i>b</i>	4,5	4,5	1	NH_4^+	<i>a</i>	0,3	...	0
1-Бутанол . . .	<i>b</i>	4,6	4,5	1	NH_4^+	<i>a</i>	0,3	...	0
1-Пентанол . .	<i>b</i>	4,6	4,5	1	NH_4^+				
1-Гексанол . . .	<i>b</i>	4,1	4,5	1	NH_4^+				
1-Гептанол . . .	<i>b</i>	4,1	4,5	1	NH_4^+				
1-Гексадека- нол	<i>k</i>	4,1 <i>d</i>	4,5	1	NH_4^+				
Другие одновод- ные спирты									
4-Гептанол . . .	<i>b</i>	3,7	4,5	1	NH_4^+				
2-Октанол . . .	<i>b</i>	4,1 <i>d</i>	4,5	1	Ca^{++}				
2-Этил-1-бута- нол	<i>b</i>	4,2	4,5	1	NH_4^+				
2-Метил-2-бу- танол	<i>b</i>	5,4	5,4	1	NH_4^+				
Циклогекса- нол	<i>b</i>	5,6	5,5	1	NH_4^+				
Многоводные спирты									
Этиленовый гликоль	<i>a</i>	7,6	7,3	2	NH_4^+ , Ca^{++}	<i>a, e</i>	3,7	...	1
1,3-Пропан- эдиол	<i>a</i>	8,6	8,6	2	NH_4^+ , Ca^{++}	<i>a, e</i>	4,4	4,5	1
1,3-Бутанэдиол	<i>a</i>	4,0 <i>d</i>	4,5	1
Глицерин	<i>a</i>	8,3	8,3	2	NH_4^+	<i>a, e</i>	3,8	3,9	1
Алкоголь-эфиры и эфиры									
1,4-Диоксан . .	<i>a, b</i>	5,6	5,9	1	Ca^{++}	<i>a</i>	<i>d</i>		

Комплексообразующие вещества	Монтмориллонит					Галлуазит			
	метод обработки	Δ наблюдения	Δ вычисленная	количество слоев	основания, насыщающие глину	метод обработки	Δ наблюдения	Δ вычисленная	количество слоев
Метилцеллозольв		<i>a</i>	3,5 <i>d</i>	...	1
Этилцеллозольв		<i>a</i>	3,6 <i>d</i>	...	1
Бутилцеллозольв		<i>a</i>	3,1 <i>d</i>	...	1
Диэтиленовый гликоль		<i>a</i>	3,6	...	1
Триэтиленовый гликоль		<i>a</i>	3,5	...	1
Углеводороды									
<i>n</i> -Гексан . . .	<i>b</i>	1—2 <i>d</i>	...	0	Ca ⁺⁺				
<i>n</i> -Гептан . . .	<i>b</i>	0,6 <i>d</i>	...	0	NH ₄ ⁺				
Бензол . . .	<i>b, c</i>	4,6 <i>d</i>	...	2	NH ₄ ⁺				
Нафталин . . .	<i>b</i>	3,5 <i>d</i>	...	1	NH ₄ ⁺				
Тетрагидронафталин . . .	<i>b</i>	4,6 <i>d</i>	...	2	NH ₄ ⁺				
Декагидронафталин . . .	<i>b</i>	0,6	...	0	NH ₄ ⁺				
Другие вещества									
Хлорэтанол . . .	<i>b</i>	8,1	7,8	2	NH ₄ ⁺	<i>a, e</i>	3,6	...	1
Этандиамин . . .	<i>b</i>	4,3	4,4	1	Ca ⁺⁺	<i>a</i>	4,5	4,4	1
1,2-Пропандиамин	<i>a</i>	<i>d</i>		
Диэтиламин	<i>a</i>	0,3	...	0
Ацетон . . .	<i>a, b</i>	8,2	8,1	2	Ca ⁺⁺	<i>a, f</i>	3,9	...	1
Ацетальдегид	<i>a</i>	3,6	...	1
Ацетонитрил . . .	<i>a, b</i>	10,2	10,6	3	Ca ⁺⁺	<i>a</i>	3,4	...	1
Нитрометан . . .	<i>b</i>	10,4	10,5	3	Ca ⁺⁺	<i>a, g, h</i>	3,3	...	1
Нитробензол . . .	<i>b</i>	5,7	...	2	NH ₄ ⁺	<i>l</i>	<i>d</i>		

Δ — „чистое расстояние“ между слоями минерала, измеренное от поверхности слоев O или OH в *kX*;

a — обработан с большим избытком холодной жидкости;

b — выпарен до половины объема с избытком холодной жидкости;

c — обезвожен при 100° над P₂O₅ в вакууме, затем покрыт жидкостью;

e — покрытый избытком жидкости и нагретый до 100° в течение 1—2 час.

f, g, h, i — подобно *c*, начиная с комплекса с этандиаминном (*f*), метилцеллозольвом (*g*) метанолом (*h*) или хлорэтанолом (*i*);

k — обработан с жидким алкоголем при 200°;

d — размытая или двойная линия.

слоев. Мак-Эван подтвердил это обстоятельство и указал, что для всех органических полярных молекул при адсорбции на галлуазите характерно образование мономолекулярных слоев. В случае монтмориллонита три молекулярных слоя представляют наибольшее количество, которое наблюдалось.

Мак-Эван дал следующее объяснение сложнослойной адсорбции у монтмориллонита по сравнению с однослойной адсорбцией галлуазита: каждая поверхность монтмориллонитовых слоев образована листом кислородных ионов, и слои, таким образом, ведут себя подобно слою с постоянным диффузным отрицательным зарядом. Каждый слой монтмориллонита стремится собрать слой диполей на обеих своих сторонах так, что между такими слоями будет существовать два листа диполей. В случае неполярных молекул или групп между ними и монтмориллонитовыми слоями действуют только силы Ван-дер-Ваальса, которые и следует рассматривать. Так как эти силы не направлены, то вопрос об ориентировке не возникает и в общем только один молекулярный слой будет удерживаться двумя соседними листами монтмориллонита. Так, заметно полярные молекулы будут образовывать двухслойные, а менее полярные молекулы — однослойные структуры. Очень сильно полярные жидкости могут даже образовывать более двух слоев (например, ацетонитрил и нитрометан). Согласно Мак-Эвану [24], количество слоев в монтмориллонитах в контакте с избытком жидкости, повидимому, увеличивается с функцией $\mu/[P]$, где μ — молекулярный дипольный момент, а $[P]$ — молекулярный размер (парахор). Некоторые полярные группы, которые принимают за весьма подходящие для адсорбции, вследствие насыщения углеводородами комплексов не образуют (см. табл. 31). Вероятно, поэтому, по мере того как углеводородная цепочка одноводного спирта становится все длиннее и длиннее, адсорбция будет постепенно уменьшаться. Необходимость наличия полярных групп для адсорбции, несомненно, связана с тем, что монтмориллонитовые слои заряжены и удерживаются вместе положительными ионами между слоями. Энергия образования чисто вандерваальсового адсорбционного комплекса является, повидимому, недостаточной, чтобы вызвать разрушение комплекса заряженный лист — ион — заряженный лист. Но если присутствует несколько полярных групп, то они будут стремиться собраться около заряженных участков слоя и около положительных ионов. В результате эффективно увеличится радиус ионов и последовательно уменьшится электрическое натяжение. Результирующая структура может быть более устойчивой, чем структура обезвоженного монтмориллонита, в которой катионные основания располагаются между структурными листами.

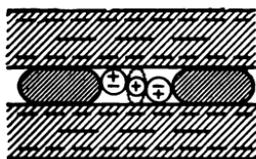
У галлуазита только очень сильно полярные молекулы адсорбируются между элементарными слоями. В этом минерале

смежные листы чередующихся слоев несут соответственно положительные и отрицательные заряды и они не склонны к образованию двух слоев полярных молекул. На фиг. 99 схематически показан процесс образования комплексов по Мак-Эвану [23].

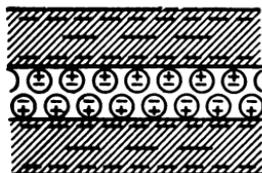
На основании наблюдаемых расстояний между чередующимися листами глинистого минерала в комплексах, из измерения



а



б



в

Фиг. 99. Процесс образования комплекса в монтмориллоните и галлуазите (по Мак-Эвану [23]).

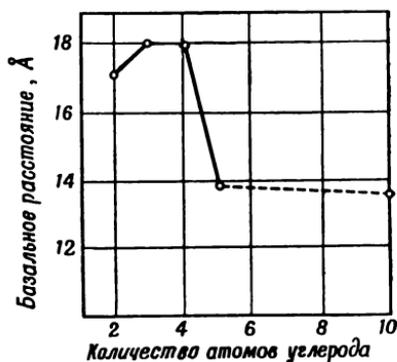
а — полярные молекулы с монтмориллонитом; б — главным образом неполярные группы и некоторое количество полярных групп с монтмориллонитом; в — полярные молекулы с галлуазитом. Особая роль образования водородной связи, которая является важной, здесь не учитывается.

кулы воды. Маккензи [25] нашел, что расстояние вдоль оси c комплекса монтмориллонит — этилен — гликоль может быть сохранено при добавлении воды, если содержание гликоля невелико. Количество дополнительной воды пропорционально количеству недостающего гликоля, что выражается в молекулярном отношении около 1 : 6. Недавно Глезер [26] показал, что этот вывод не выдерживается для всех комплексов. Например, в случае

оси c и подсчета величин, основанных на вандерваальсовой разности (табл. 31), Мак-Эван вычислил, что каждый слой диполей занимает как раз свое «чистое расстояние» в направлении оси c , т. е. расстояние, необходимое, чтобы позволить слагающим его молекулам свободно передвигаться вдоль плоскости, параллельной поверхности структурных листов. Это наводит на мысль, что адсорбированные слои находятся в состоянии двумерной жидкости, прочно прикрепленной к поверхности глины, но способной беспорядочно двигаться по ней. Данный вывод подтверждается исключительно подвижной природой комплексов, для которой характерен переход одного комплекса в другой при промывании с избытком другой жидкости, растворимой в данной. Кроме того, адсорбированные молекулы размещаются на поверхности глины и при отсутствии такого определенного числа молекул на элементарную ячейку, которое предусматривается их кристаллическим размещением на поверхности глины.

Мак-Эван указал, что если комплексы гликоля приготовлены в присутствии воды, то для образования комплекса требуется меньше гликоля. Он констатировал, что независимо от присутствия воды расстояние вдоль оси c остается тем же, и заключил, что молекулы гликоля должны составлять узор, в который входят молекулы воды. Маккензи [25] нашел, что расстояние вдоль оси c комплекса монтмориллонит — этилен — гликоль может быть сохранено при добавлении воды, если содержание гликоля невелико. Количество дополнительной воды пропорционально количеству недостающего гликоля, что выражается в молекулярном отношении около 1 : 6. Недавно Глезер [26] показал, что этот вывод не выдерживается для всех комплексов. Например, в случае

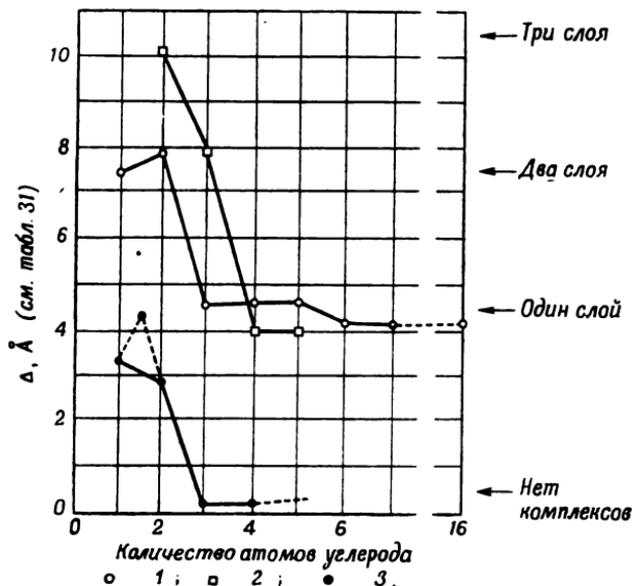
комплексов ацетон — монтмориллонит, когда комплекс образован в отсутствие воды, расстояние между монтмориллонитовыми слоями составляет от 3,7 до 3,9 Å, при 5-процентной относительной влажности — от 8,0 до 8,2 Å, а при 100-процентной относительной влажности — от 12,5 до 15,1 Å. Повидимому, между монтмориллонитовыми слоями образуются комплексы вода — ацетон. Поэтому данные, приведенные в табл. 31, в ходе приготовления комплекса могут в некоторых случаях изменяться в зависимости от содержания воды. Глезер [27] показал также, что в формировании дипольных комплексов характер адсорбированных катионов играет незначительную роль, если они образованы при отсутствии воды или при низкой относительной влажности. Однако если они образуются при высокой относительной влажности, то толщина адсорбированного слоя может сильно меняться в соответствии с наличием катионов. Так, для комплексов ацетон — монтмориллонит, образованных при 100-процентной относительной влажности, межплоскостное расстояние вдоль оси *c* составляет при Na^+ 12,5 Å, а при наличии Ca^{++} — 15,1 Å. Вероятно, это можно объяснить тенденцией катионов к гидратации.



Фиг. 100. Изменение базального межплоскостного расстояния монтмориллонитовых комплексов с двухводными спиртами (по Брэдли [13]).

Сравнение ионных и полярных комплексов. На фиг. 95, 100 и 101, заимствованных у Жордана [20], Брэдли [13] и Мак-Эвана [23, 24], показана зависимость межплоскостных расстояний вдоль оси *c* у монтмориллонита от количества атомов углерода в цепочках, в комплексах с прямолинейными цепочками аминов, спиртов, гликолей и нитрилов. В каждом случае межплоскостное расстояние всегда соответствует целому числу молекулярных листов между монтмориллонитовыми слоями. В однородных сериях расстояния изменяются скачкообразно от слоя к слою. Фигуры иллюстрируют различие между ионными и полярными комплексами. В ионном типе расстояния увеличиваются с возрастанием числа атомов углерода, в то время как в полярном типе с увеличением числа атомов углерода расстояния уменьшаются. Это объясняется тем, что в случае ионного типа для

нейтрализации заряда у монтмориллонита должно присутствовать достаточное количество органических молекул, а если молекулы большие, они требуют более двух слоев. При полярной



Фиг. 101. Изменение базального межплоскостного расстояния в связи с изменением длины цепочки для монтмориллонитовых и галлуазитовых комплексов (по Мак-Эвану [24]).

1 — монтмориллонитовые комплексы с одноводными спиртами;
2 — монтмориллонитовые комплексы с нитрилами; 3 — галлуазитовые комплексы с одноводными спиртами.

адсорбции количество слоев определяется энергией адсорбции, которая уменьшается, как только неполярная часть молекулы увеличивается.

РЕАКЦИИ С ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ ДРУГИХ ТИПОВ

Каолинит. Грим, Аллавей и Кутберт [18] показали, что каолинит не вступает в реакции ионного обмена с органическими ионами и что сорбционные свойства воды понижаются при замещении неорганических катионов органическими катионами. Вследствие низкой емкости катионного обмена этих минералов количество сорбируемых органических катионов небольшое. Брэдли [13] указал на то, что адсорбция полярных молекул будет иметь место на поверхности каолинита. Органические молекулы между элементарными слоями каолинита не проникают, как это наблю-

дается в монтмориллоните и галлуазите, и поэтому они будут удерживаться только около краев и на внешней поверхности частичек.

Иллит. Иллит вступает в реакции ионного обмена с органическими катионами, и после реакции с такими ионами свойства сорпции воды уменьшаются [18]. В иллите количество поглощенных органических ионов несколько больше, чем в каолините, вследствие большей емкости обменных катионов. Несомненно, что сорпция полярных молекул та же, что и описанная выше в случае каолинита.

Хлорит. Хотя нет удовлетворительных данных о реакции органических молекул с хлоритовыми глинистыми минералами, несомненно, последние будут вступать в реакции, подобно иллиту и каолиниту. Вследствие увеличения емкости ионного обмена и площади поверхности с уменьшением размеров частичек сорпция ионных и полярных молекул в значительной степени увеличивается. Это в равной степени относится к хлоритам, каолинитам и иллитам.

Вермикулит. Идеальная структура вермикулита дает возможность предполагать, что межслоевая вода будет замещаться органическими молекулами [14]. Валькер [28] показал, что комплексы образуются с органическими ионами и что величина смещения базальных отражений вермикулита зависит как от концентрации, так и от природы органического иона. В том случае, когда вермикулит погружен в горячий безводный гликоль, Mg-, Ca-, Ba-, Li- и Na-вермикулит впитывает одиночный слой молекул гликоля с межплоскостным расстоянием вдоль оси *c*, равным 14,3 Å [29]. При таких условиях монтмориллонит впитывает два молекулярных слоя гликоля с межплоскостным расстоянием вдоль оси *c*, равным 17,7 Å. При тех же самых условиях NH₄-, K-, Rb- и Cs-вермикулит между элементарными слоями не разбухает и не впитывает молекул гликоля. Уолкер [28] показал, что этиленгликоль, метан, циклогексан, ацетон и ацетонитрил слабо пропитывают Mg-вермикулит или вообще его не пропитывают, но что это пропитывание легко происходит у Li-вермикулита. Вероятно, вследствие обычно больших размеров вермикулитовых чешуек и высокого совершенства взаимной ориентировки проникновение органических молекул более затруднено в вермикулите, чем в монтмориллоните.

Валькер [28] придавал особое значение тому, что расстояние вдоль оси *c* гликоль-вермикулита (14,28 Å) очень близко к такому же расстоянию у естественно насыщенного магнем

вермикулита ($14,36 \text{ \AA}$); в связи с этим проникновение молекул гликоля в вермикулите наблюдать трудно. Тот же автор указал, что в монтмориллонитовых комплексах молекулы гликоля ориентируются, давая прирост высоты в $3,9 \text{ \AA}$, тогда как в вермикулите этот прирост составляет 5 \AA ; из этого он заключил, что в вермикулите органические молекулы или прикрепляются к поверхности глинистого минерала более слабыми, чем у монтмориллонитовых комплексов, силами связи, или различно ориентируются относительно примыкающей поверхности силиката. В вермикулите одиночные слои гликоля переслаиваются с алюмосиликатными слоями, тогда как в монтмориллоните имеются сложные слои. Уолкер установил, что вермикулит обнаруживает каталитический эффект разложения глицерина. Вермикулит, прокипяченный в течение нескольких минут в глицерине, приобретает черную блестящую корку между слоями и на поверхности. Базальное межплоскостное расстояние такого вермикулитового комплекса составляет $14,06 \text{ \AA}$.

Аттапульгит. Волокнистые глинистые минералы, относящиеся к сепиолит-аттапульгит-палыгорскитовой группе, будут адсорбировать органические ионы и полярные молекулы вокруг своих краев подобно каолиниту, иллиту и хлориту. Брэдли [14] указал, что размеры поперечных сечений каналов в аттапульгите составляют от $3,7$ до $6,0 \text{ \AA}$, что соответствует приблизительным размерам поперечных сечений отдельных волокон, состоящих из молекул этиленгликоля. Посредством дифракции рентгеновских лучей присутствие органических молекул в каналах обнаружить трудно, так как предполагается лишь слабое различие в интенсивности отражений. Однако тщательные определения изменений в оптических свойствах аттапульгита, обработанного гликолем, наводят на мысль, что некоторое количество органических молекул в каналы все же проникает. Недербрагт [30] представил доказательство, основанное на предпочтительной адсорбции некоторых парафинов, указывающее, что некоторые алифатические цепочки адсорбируются в открытых каналах или в желобах вокруг краев частичек, а, возможно, также и во внутренних каналах.

ПРОТИВОДЕЙСТВИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ БИОЛОГИЧЕСКОМУ РАЗЛОЖЕНИЮ

Работы ряда исследователей приводят к предположению, что противodeйствие некоторых органических материалов биологическому разложению может увеличиться, если они адсорбированы глинистыми минералами. Так, Ваксман [31] пришел к такому вы-

воду потому, что определить содержание гумуса в богатой глиной почве легче, чем в почве, бедной глиной. Маттсон [3] полагал, что адсорбированные протеины могут лучше противостоять микробиологическому разложению, чем свободные протеины.

Энсмингер и Гизекинг [32] и Эриксон [33] исследовали вещество гниения адсорбированной органики и показали, что характеристика гниения часто совершенно различна для свободного органического материала и для органического материала, адсорбированного глинистым минералом. Энсмингер и Гизекинг наблюдали, что протеин-монтмориллонитовые комплексы, приготовленные путем ионного обмена, в котором относительно большие количества протеина были адсорбированы как катионы, обнаруживают лишь слабую тенденцию к гниению. Те же авторы показали, что адсорбция альбумина и гемоглобина посредством ионного обмена в монтмориллоните сталкивается с энзимным гидролизом этих протеинов в кислых пепсиновых суспензиях и в щелочных панкреатинowych суспензиях. В каолинитовых комплексах значительного эффекта гидролиза альбумина и гемоглобина не было. Повидимому, сорпция между базальными элементами (как в случае монтмориллонита) в большей степени, чем сорпция вокруг краев частичек (как у каолинита) необходима для того, чтобы замедлить химические изменения. Энсмингер и Гизекинг [32] пришли к выводу, что гидролиз уменьшается потому, что протеиновые молекулы, когда они адсорбированы глиной, ориентированы так, что активные группы становятся недоступными для энзимов. Другое возможное объяснение заключается в том, что энзим частично адсорбируется и вследствие этого частично становится неактивным.

Эриксон [33] показал, что устойчивость amino-монтмориллонитовых комплексов или их тенденция к разложению зависят от энзима и от амина, используемого в комплексе. Практически в некоторых случаях, например в тирозин-монтмориллонитовых комплексах, после начальной задержки в окислении глина становится более способной к катализу энзимных реакций.

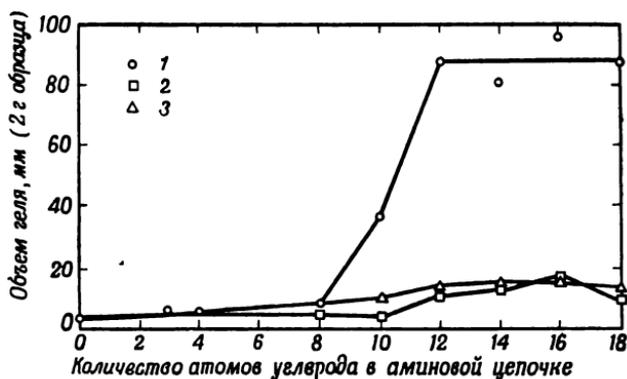
ОРГАНОФИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Повидимому, Хаузер [34] впервые нашел, что некоторые органические соединения монтмориллонита имеют свойство разбухать и диспергироваться в органических жидкостях. Жордан [20, 21] детально исследовал это явление, и приводимые ниже данные основываются на его исследованиях.

Объем геля серии нормальных первичных алифатических amino-монтмориллонитовых комплексов как функция числа атомов углерода изображен на фиг. 102. Объем геля был определен в нитробензоле, бензоле и изоамиловом спирте. Данные показы-

вают, что органотфильные свойства незначительны до тех пор, пока амин не достиг цепочек с 10 атомами углерода, а при 12 углеродах достигается максимум разбухания. При амине с 12-углеродными цепочками покрывается несколько больше половины наличной базальной поверхности монтмориллонитовых элементов на обмениваемую позицию и создается межслоевое расстояние около 8 Å, которое составляет толщину двух молекулярных слоев (фиг. 95). Повидимому, это условие необходимо для максимума разбухания.

Режим разбухания додециламиновых комплексов в разнообразных жидкостях дан в табл. 32. Эти данные позволяют считать, что в неполярных жидкостях, например в алифатических и аро-



Фиг. 102. Влияние длины аминокеточки на разбухание органико-аммониевого монтмориллонита в органических жидкостях (по Жордану [20]).

1 — нитробензол; 2 — бензол; 3 — изоамиловый спирт.

матических углеводов, разбухание невелико, а общий объем геля увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной жидкости, хотя корреляция и несовершенна. Оказывается, что более эффективными жидкостями являются те, которые сочетают высокую полярность с высоким органотфильным характером; примером таких жидкостей могут служить нитробензол и бензонитрил.

В случае неполностью покрытых аминокетомонтмориллонитовых комплексов адсорбция высокополярных органических жидкостей на непокрытых участках глинистой поверхности будет больше повышать сольватацию мицелл в остатке жидкости.

Жордан нашел, что для комплексов, приготовленных одноцепочечным перечным амином, с размерами меньшими, чем размеры, достаточные для полного покрытия монтмориллонитовых частичек слоем углеводородных цепочек, разбухание может раз-

Объем геля двухграммового образца додециламмониевого бентонита в различных жидкостях, по Жордану [20]

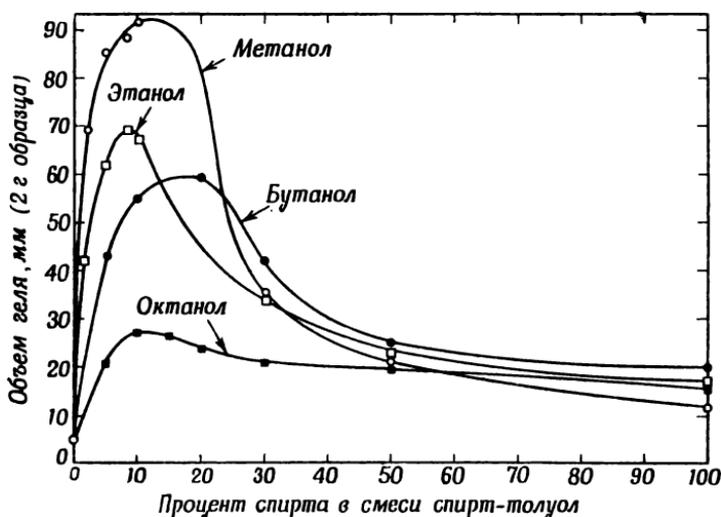
Жидкость	Объем геля, мл	Жидкость	Объем геля, мл
Вода (необработанный бентонит)	31,0	2-Нитропропан	11,0
Вода (додециламмониевый бентонит)	2,0	Безводная уксусная кислота	12,0
Керосин гальдпрайд SAE-10	2,5	Изоамиловый спирт	12,0
» » SAE-40	2,5	1-Нитропропан	12,0
Корнинг-флюид 200	2,5	Бутилкарбитол	12,5
Нефтяной эфир	3,0	<i>n</i> -Бутилфталат	12,5
Пиперидин	3,0	Изофорон	12,5
Сырая нефть	3,5	Бензиловый спирт	13,0
Карбондисульфид	4,0	Бромформ	13,0
Четыреххлористый углерод	4,0	Этилацетат	13,0
Дибутиламин	4,0	Трикресилфосфат	13,0
Глицерин	4,5	Ацетон	13,5
Трибутиламин	4,5	Этанол (95%)	13,5
Амилнитрат	6,0	Нитроэтан	13,5
α -Бутиленбромид	6,0	Ацетонитрил	14,0
Эвкалиптол	6,5	Изоамилацетат	14,0
Стирен	6,5	Касторовое масло	14,0
Толуол	6,5	Льняное масло	14,0
Бромбензол	7,0	Олеиновая кислота	14,5
Линоленовая кислота	7,0	<i>n</i> -Бутилальдегид	15,0
Симен	7,5	Циклогексанон	15,0
Анилин	8,0	Додециламин	15,5
Циклогексапол	8,0	Этилбромид	15,5
Этиленовый дихлорид	8,0	<i>n</i> -Бутилтартрат	16,5
Бензол	9,0	<i>n</i> -Гептальдегид	18,0
Паральдегид	9,0	Метилдодид	18,0
Уксусный ангидрид	10,0	γ -Пиколин	18,0
Хлороформ	10,0	Ацетофенон	19,0
<i>o</i> -Крезол	10,0	Тетраэтилортосиликат	19,0
Этиловый малонат	10,0	Кокосовое масло	20,0
Формаид	10,0	Додециловый спирт	20,0
Фурфуриловый спирт	10,0	Метил-этиловый кетон	20,0
Толуидин	10,0	Диэтилкетон	21,0
Фенол	10,5	Гексадиал	21,0
Бутиловый стеарат	11,0	Пиридин	28,0
		Бензальдегид	31,0

Продолжение табл. 32

Жидкость	Объем геля, мл	Жидкость	Объем геля, мл
Бензилхлорид	33,0	Фурфурал	35,0
Кроноальдегид	34,0	Бензонитрил	50,0
Этиловый эфир	35,0	Нитробензол	88,0

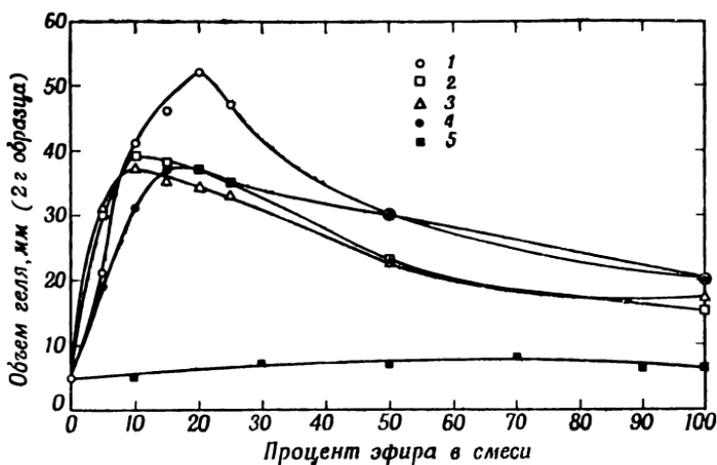
витель в неполярных углеводородах, если в систему добавлена вторая сильно полярная органическая жидкость, например спирт, эфир, кетон или альдегид. На фиг. 103 показано сильное влияние небольшого прибавления спирта на характеристику разбухания октадециламмониевого монтмориллонита в толуоле.

Установлено, что высокополярная примесь адсорбируется на непокрытой поверхности монтмориллонита, превращая отдельные чешуйки во вполне органотфильные, и что эта примесь сходна с углеводородными добавками сольватированной жидко-



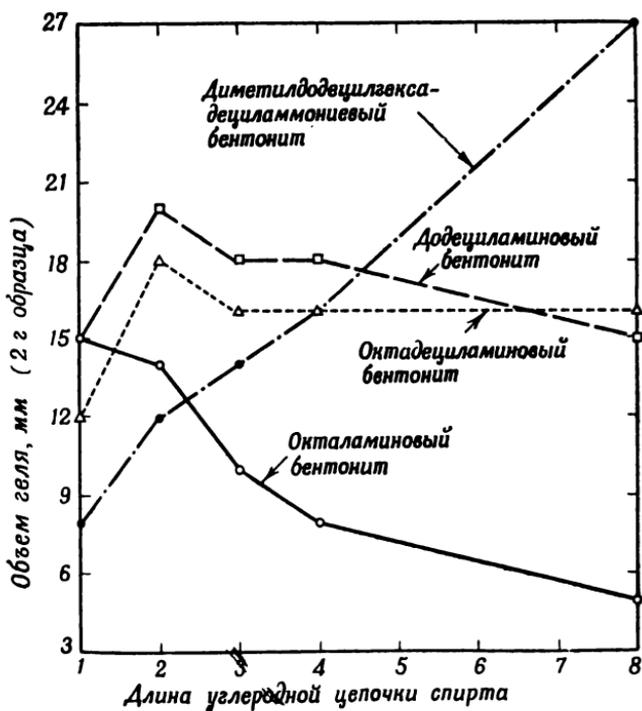
Фиг. 103. Разбухание октадециламмониевого монтмориллонита в бинарной смеси (по Жордану [20]).

сти. На фиг. 104 представлены данные для системы толуол-эфир с октадециламмониевым монтмориллонитом; эти данные указывают, что кислые добавки эфира важнее добавок спирта. Например, этиловый формат более эффективен, чем уксуснокислый метил; уксуснокислый метил, этил и бутыл, вероятно, одинаковы по своему эффекту, а бутылловый стеарат влияния не оказывает.



Фиг. 104. Разбухание октадециламмониевого монтморилло- нита в смеси толуол — эфир (по Жордану [20]).

1 — этиловый формат; 2 — метиловый ацетат; 3 — этиловый ацетат; 4 — бутил- овый ацетат; 5 — бутиловый стеарат.



Фиг. 105. Влияние длины цепочки на разбухание органико-аммониевого монтморилло- нита в спирте (по Жордану [20]).

Жордан показал также, что монтмориллонитовые комплексы с четырехаммониевыми солями, имеющими две длинные алифатические цепочки, являются органофильными в одноуглеводородных жидких системах. Дисперсия в толуоле происходит очень быстро и полнее с двухцепочными комплексами, чем с одноцепочными, вероятно, потому, что вполне покрытые чешуйки более сходны с углеводородом. В случае двухцепочных комплексов имеется тенденция к первоначально большему выделению монтмориллонитовых единиц по сравнению с одноцепочечными комплексами.

Жордан заключил, что процесс разбухания включает в себя два фактора, необходимых для неполного обволакивания глинистого комплекса: во-первых, для непокрытой глины необходима высокая адсорбционная энергия жидкости и, во-вторых, для органического покрытия нужна высокая сольватационная энергия жидкости. Оба условия выполняются для одножидкостного нитробензола или двойной жидкой системы типа толуол—спирт. Адсорбция полярных молекул глиной должна приводить к выделению чешуек, превращая мицеллы в более органофильные и более доступные для покрытия их органическим веществом. Диалкиловые четверные комплексы сольватируются толуолом только благодаря полному покрытию органическим веществом и начально-высокому выделению чешуек. Данные для этих выводов даны на фиг. 105, где приведены объемы геля для некоторых комплексов органика — аммоний — монтмориллонит в некоторых первичных алифатических спиртах. В соответствии с этими выводами октил-аммониевый монтмориллонит сольватируется лучше в наиболее полярном спирте, тогда как диметилаурилцетиламмониевый монтмориллонит сольватируется хуже в метаноле и по мере перехода к менее полярным членам серии сольватация увеличивается.

СТРУКТУРНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В МОНТМОРИЛЛОНИТ-ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Изучение реакций между монтмориллонитом и органическими молекулами привело некоторых исследователей к определенным выводам относительно атомной структуры минерала. Так, Бергер [35] пришел к выводу, что метилация происходит тогда, когда водородный монтмориллонит обработан диазометаном, и что для этого процесса необходимо на поверхности монтмориллонитовой структуры присутствие кислых гидроксидов. В дальнейшем Бергер на основании количественных определений метилации пришел к выводу, что структура Гофманна не обеспечивала бы достаточного числа таких гидроксидов. Так как структура Эдельмана — Гофмана (см. стр. 80) предусматривает достаточно большое количество таких гидроксидов, метилация подтверждает очевидность этой структуры. Эдельман [36] указал, что емкость ме-

тиляции монтмориллонита, определенная Бергером, требует инверсии только около одной трети числа кремнекислородных тетраэдров (см. стр. 83), первоначально установленных в таком положении Эдельманом и Фавейе [37].

Гизекинг [38] высказал мнение, что реакция ацетилхлорида с воздушно-сухим монтмориллонитом дает лиофобный материал, который не очень медленно разбухает в воде, что доказывает местонахождение групп ОН на базальной поверхности монтмориллонита.

Дуэлл и др. [39] изучили эфиризацию водородного монтмориллонита 1,2-эпоксидом и реакцию натриевого монтмориллонита и иприта, дающих гидрофобный глинистый эфир с сильно пониженной емкостью обмена катионов. Глиноэфиры, полученные в реакции, могут быть омысленными. Дуэлл, Губер и Иберг [39] нашли также, что водородные глины могут преобразовываться реакцией с SOCl_2 в глинистые хлориды, которые, реагируя со спиртом, могут перейти в форму эфиров. Эти авторы считают, что для обеспечения доказательства правильности структуры Эдельмана — Фавейе эти реакции требуют присутствия достаточно большого количества поверхностных гидроксидов.

Многочисленные исследователи указывали, что структура Эдельмана — Фавейе не подтверждается диффракционными данными для монтмориллонита. Например, величина $d(001)$ совершенно сухого щелочного и щелочно-земельного монтмориллонита меньше 10Å , что слишком мало для структуры перевернутых кремнекислородных тетраэдров Эдельмана и Фавейе.

При проектировании кремнекислородных тетраэдров на базальную плоскость минерала в высушенном состоянии для величины $d(001)$ получается, по крайней мере, 11Å .

Проблема структурных соотношений монтмориллонит-органических реакций в настоящее время не может быть разрешена, но из рентгенометрических данных видно, что для реакций, описанных Бергером, Гизекингом и Дуэллом, должно быть найдено другое объяснение, отличное от объяснения Эдельмана—Фавейе. Альтернативное объяснение, которое все же не может считаться удовлетворительным, выдвинуто Мак-Коннеллом (см. стр. 84); он предложил структуру, которая обеспечивает наличие некоторого количества гидроксидов на базальной поверхности монтмориллонита без выступающих кремнекислородных тетраэдров.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Реакции глинистых минералов и органических молекул были использованы в качестве обоснования аналитических методов идентификации глинистых минералов при изучении некоторых

свойств самих глинистых минералов и определении геометрии и свойств органических молекул.

Рентгенометрические методы. Монтмориллонитовые минералы обычно дают размытые отражения и неполную серию базальных рефлексов. Брэдли [14] и Мак-Эван [15] указали, что органико-монтмориллонитовые комплексы дают более правильные межплоскостные расстояния вдоль оси c ; при этом получается полная серия весьма четких рефлексов. Таким образом, рентгенометрическая идентификация монтмориллонита сильно упрощается при помощи предварительной обработки образца некоторыми органическими реагентами. Желательно применять органические жидкости с низкой летучестью, которые легко смешиваются с водой, так, чтобы природный гидратный монтмориллонит мог легко измениться в органический комплекс. Особенно широко применяются такие органические жидкости, как глицерин и этиленовый гликоль. Состояние гидратации естественного минерала заметным образом не изменяет положения или интенсивности отражений органико-монтмориллонитовых комплексов. Любой монтмориллонит будет давать повышение периодичности вдоль оси c приблизительно до $17,7\text{Å}$ с серией высоких порядков, большинство из которых будет четко отличаться от отражений, даваемых другими глинистыми минералами. Посредством использования методов органической обработки могут быть идентифицированы относительно небольшие количества (5%) монтмориллонита. До применения этого метода такие малые количества монтмориллонита не могли быть обнаружены.

Обработка галлуазита ($4\text{H}_2\text{O}$) глицерином вызывает изменение базальных отражений до 11Å ; при этом видны первый, третий и пятый порядки отражений от этого межплоскостного расстояния. Подобное изменение наблюдается для дегидратированных форм галлуазита, если дегидратация не совсем полная. Так, воздушно-сухие образцы будут давать изменения, а образцы, высушенные при 75° в течение 12 час. или при более высокой температуре, за более короткие интервалы комплексов не образуют и изменений не обнаруживают.

С вермикулитом глицерин образует комплексы с межплоскостным расстоянием 14Å , которое так близко к межплоскостному расстоянию полностью гидратированного природного минерала, что имеет небольшое диагностическое значение.

Метод обработки гликолем или глицерином имеет большую ценность при изучении очень тесных межслоевых смесей некоторых глинистых минералов. Например, отражения от смеси монтмориллонита и иллита одинаково размыты и сложны вследствие переменного межплоскостного расстояния вдоль оси c обра-

зованного смешанно-слоистого минерала. Обработка гликолем или глицерином развивает типичные для монтмориллонита межплоскостные расстояния, и вследствие этого резко повышается четкость отражений, так что они могут интерпретироваться более просто. Применение метода обработки органическими веществами показало, что многие материалы, описанные как отдельные самостоятельные образцы, фактически являются межслоевыми смесями нескольких минералов. Так, типичный браваизит и многие материалы, описанные как бейделлит, оказались смесями иллита и монтмориллонита (см. стр. 50). Более детальное рассмотрение метода гликоль-глицериновых дифракционных исследований можно найти в работах Мак-Эвана [15, 24] и Брэдли [14].

Дифференциальный термический метод. Если комплексы органическое вещество — глинистый минерал нагреты, то органический материал окисляется и происходит экзотермическая реакция. Аллавей [41], работавший с пиперидин-монтмориллонитовыми комплексами, показал, что характерные особенности такого рода экзотермических реакций изменяются с изменением состава монтмориллонита. Триэтаноламиновые, моноэтаноламиновые и *n*-бутиламиновые комплексы дают результат, аналогичный с результатом для пиперидиновых комплексов. Аллавей нашел, что экзотермическая реакция при нагревании комплекса была всегда сложной и что пик при 700° вызывается высокомагнезиальным монтмориллонитом, пик между 450 и 500° вызывается членом монтмориллонитовой группы, богатым железом, а пик примерно при 600° вызывается монтмориллонитом, содержащим некоторое количество алюминия в тетраэдрической координации. Подобные изменения в экзотермических реакциях были найдены для некоторых иллитов, но их интенсивность относительно более низкая по сравнению с монтмориллонитом. Обработка пиперидином дает небольшой эффект на дифференциальной кривой нагревания каолинита.

Аллавей пришел к выводу, что пиперидин, удерживаемый монтмориллонитом, разрушается при обжиге, теряет водород и оставляет углеродное покрытие на внешней поверхности и между элементарными слоями глинистого минерала. Углерод сжигается довольно медленно до тех пор, пока структура глинистого минерала остается нетронутой, но если структура разрушается, он освобождается, быстро окисляясь. Использование органических катионов существенно для увеличения термических эффектов, возникающих при разрушении покрытых углеродом структур, что приводит к сильным экзотермическим реакциям вместо слабых эндотермических реакций. Некоторые изменения решетки, которые возникают при обычной процедуре дифференциального термического анализа, связанного с медленным разрушением глины,

при использовании обработки пиперидином выявляются двумя отдельными термическими пиками. Таким образом, процедура обработки глинистых материалов органическим веществом при термическом методе может дать возможность изучить состав смеси или позволит установить наличие некоторых минеральных компонентов, которые обычными методами термического анализа не обнаруживаются.

Оптические методы. Адсорбция органических молекул между базальными плоскостями структуры монтмориллонита и в меньшей степени у галлуазита вызывает слабые, но отчетливо определяемые изменения в их показателях преломления (см. стр. 334—336). Поэтому если эти глинистые минералы при оптическом исследовании погружены в некоторые иммерсионные жидкости, то их показатели преломления могут заметно измениться, так как жидкость адсорбируется глинистым минералом. Эти данные могут быть с успехом использованы как диагностический признак при идентификации монтмориллонита и галлуазита. Для вермикулита нет специальных данных, но его показатели преломления также должны изменяться, так как он обладает свойством межслоевой адсорбции органических молекул.

Емкость катионного обмена. Робертсон и Уорд [42] недавно описали быстрый метод для оценки емкости катионного обмена глинистых минералов, основанный на адсорбции метиленовой сини. Изменение цвета стандартного раствора метиленовой сини производится посредством адсорбции ее глинистым минералом, что позволяет определить количество адсорбированных органических молекул, откуда может быть вычислена емкость катионного обмена. Для большинства глин результат хорошо согласуется с результатами, получаемыми другими методами.

Определение площади поверхности. Дайел и Хендрикс [43] указали, что суммарная поверхность, внешняя поверхность и, как разность, внутренняя поверхность глин могут быть определены из адсорбционных реакций с полярными молекулами, например этиленовым гликолем. Суммарная поверхность может быть определена путем удерживания этиленового гликоля в вакуумной системе. После нагревания глин до температуры около 100° для галлуазита и до 600° для монтмориллонита органические молекулы не проникают между элементарными слоями и устанавливается величина задерживания только на одной внешней поверхности. Разница между суммарной величиной задерживания и задерживания внешней поверхностью выражает величину межслоевой поверхности, а из этой величины можно определить количество галлуазита или монтмориллонита.

Геометрия и свойства органических молекул. Изучение реакций органическое вещество — глинистый минерал и возникающих при этом комплексов обеспечивает приближенный подход к изучению формы и некоторых характеристик связи самих адсорбированных молекул.

Так, пространство, необходимое для размещения органических молекул между монтмориллонитовыми слоями, которое обнаруживается посредством определения межплоскостных расстояний $d(001)$, указывает на толщину, размеры поверхности и в некоторых случаях на распределение связей в органических молекулах. Эти вопросы выходят за пределы содержания данной книги, и за справками мы отсылаем читателей к работам Хендрикса [17], Мак-Эвана [23] и Брэдли [13].

МЕТОД ОКРАШИВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ¹

По данным Фауста [44], который рассмотрел историю развития окрашивания вообще и суммировал многие предыдущие работы, Беренс [45] в 1871 г. впервые применил метод окрашивания в минералогии. До этого, начиная примерно с 1838 г., метод окрашивания применялся для исследования биологического материала. Позднее появилась обширная литература по применению метода окрашивания, причем ряд авторов предлагали применить его к исследованию глин. Изменение цвета глины может быть вызвано адсорбцией различных органических веществ естественными и химически измененными глинами или глинами, обработанными нагреванием. Часто такие изменения цвета оказывались различными в зависимости от характера глинистого минерала и его состава. Изменение цвета, таким образом, давало возможность идентифицировать глинистые минералы, входящие в состав глин. Метод окрашивания глин требует малой затраты времени, прост в выполнении, удобен для полевых условий, что составляет его преимущество.

Как правило, реакция и результирующее изменение окраски слабы или отсутствуют для тех глинистых минералов, которые обладают низкой адсорбционной емкостью (таких, как каолинит), но типичны и резко выражены для глинистых минералов с высокой адсорбционной способностью (таких, как монтмориллониты). Для объяснения цветных реакций, получаемых с глинистыми минералами и различными реагентами, было предложено два приема: 1) кислородно-щелочные реакции, в которых природная или обработанная кислотой глина реагирует как кислота, и 2) окислительно-восстановительные реакции, в которых некото-

¹ См. по этому вопросу: Веденеева Н. Е., Викулова М. Ф., Метод исследования глинистых минералов с помощью красителей и его применение в литологии, Геолгиздат, М., 1952. — *Прим. ред.*

рые ионы, главным образом окисное железо, содержащееся в решетке глинистого минерала, обуславливают окисление реагента. Вещества, которые, по всей вероятности, обуславливают изменение окраски кислотнo-щелочными реакциями, включают трифенилметан, азин и нитроокраски. Вещества, изменяющие окраску глин, по всей вероятности посредством окислительно-восстановительных реакций, включают бензидин и другие ароматические амины.

Следует иметь в виду, что применение реакций окрашивания для идентификации глинистых минералов ограничено в связи с тем, что образование характерных реакций окрашивания может быть заторможено, усилено или замаскировано некоторыми обычными составными частями глинистых материалов другой природы, чем глинистые минералы. Так, например, двуокись марганца может вызвать окислительно-восстановительную реакцию с бензидином даже в отсутствие адсорбирующей глины, а закисное железо и другие восстанавливающие агенты могут мешать реакции цветообразования. При методе, который требует приготовления для реакции окрашивания водородной глины, обработка кислотой может разрушить структуру глинистого минерала. Так, монтмориллониты, богатые железом и магнием, а следовательно, и некоторые нонтрониты и гекторит могут не дать реакции с окрашивающими растворами, подобно другим членам монтмориллонитовой группы. Сильная первоначальная окраска образцов, особенно богатых железом, также может маскировать изменение окраски, которая возникает в результате адсорбции окрашивающих реагентов.

Вследствие вышеприведенных факторов должны приниматься меры предосторожности при применении любых реакций окрашивания независимо от характера исследуемого глинистого материала. При ограниченных условиях, когда изучаемые образцы являются относительно чистым глинисто-минеральным материалом или когда область состава ограничена и в общих чертах известна, применение метода окрашивания может быть вполне успешным. Например, некоторые осадочные каолины района Джорджии состоят из каолинита с примесью монтмориллонита. Других составных частей, которые могут дать реакцию окрашивания, в этом каолине нет, и метод окрашивания быстро показывает присутствие монтмориллонита.

Для метода окрашивания глинистых минералов было предложено и испытано большое число реагентов. В последние годы наметилась тенденция к раздельному использованию нескольких реагентов, для того чтобы недостатки одного реагента могли быть компенсированы действием другого. Такое испытание было описано Миленцем, Кингом и Шильтцем [46] и, кажется, дало вполне удовлетворительные результаты. При этом методе одна часть

**Характерные реакции окрашивания глинистых минералов,
по Миленцу, Кингу и Шильцу [46]**

Глинистый минерал	Необработанная глина	Глина, обработанная кислотой	
	бензидин	сафранин-У	малахитовая зелень
Каолинит	Реакции нет	Красная — пурпурно-красная ¹ . Плеохроизм сильный до слабого, от пурпурно-красноватого параллельно спайности до желтовато-красного перпендикулярно спайности	Синяя — зелено-синяя и сине-зеленая ¹ . Плеохроизм сильный до слабого, от желтовато-зеленого параллельно спайности до синего перпендикулярно спайности
Галлуазит	Реакции нет	Окрашена пятнисто: пурпурная, пурпурно-сине-пурпурная и красновато-пурпурно-красная. Плеохроизма нет	Окрашена пятнисто: желто-зелено-желтая, сине-зеленая, сине-желтая. Плеохроизма нет
Диккит	Реакции нет	Кристаллы не окрашиваются. Плеохроизм очень слабый, от красновато-пурпурного или пурпурного параллельно спайности до красновато-желтого перпендикулярно спайности	Кристаллы не окрашиваются. Плеохроизм очень слабый, от желтовато-зеленого или бесцветного параллельно спайности до светлосинего перпендикулярно спайности
Накрит	Реакции нет	Кристаллы не окрашиваются. Плеохроизм слабый, от красновато-пурпурного параллельно спайности до желтовато-красного перпендикулярно спайности	Кристаллы не окрашиваются. Плеохроизм слабый, от желтовато-зеленого параллельно спайности до синего перпендикулярно спайности
Монтмориллонит	Пурпурно-синяя	Пурпурно-синяя	Желтая красно-желтая

Продолжение табл. 33

Глинистый минерал	Необработанная глина	Глина, обработанная кислотой	
	бензидин	сафранин-У	малахитовая зелень
Нонтронит	Сине-зеленая	Красно-пурпурно-красная ¹	Зелено-сине-зеленая и сине-зелено-синяя ¹
Гекторит	Пурпурно-синяя	Красно-пурпурно-красная ¹	Сине-зелено-синяя ¹
Иллит	Реакции нет	Красно-пурпурно-красная ¹	Зелено-сине-зеленая ¹
Аттапульгит	Реакции нет	Красно-пурпурно-красная ¹	Сине-зеленая и сине-зелено-синяя ¹
Пирофиллит	Реакции нет	Не окрашивается	Не окрашивается

¹ Краска адсорбируется без изменения цвета. Образцы нонтронита, включенные в эти реакции, не изменяют цвет краски, но испытанию подверглись и такие образцы нонтронита, которые реагируют, подобно монтмориллону.

измельченной природной глины обрабатывалась бензидином, а другие порции глины, обработанные сильной хлористо-водородной кислотой и промытые для удаления избытка хлорида, вновь обрабатывались насыщенным раствором сафранина-У в нитробензоле и насыщенным раствором малахитовой зелени в нитробензоле. В дополнение к визуальному определению изменения, получающегося при реакции окрашивания, образцы исследовались под петрографическим микроскопом для определения плеохроизма и иных изменений в оптических свойствах минерала. Результаты применения этих реагентов сведены в табл. 33. Даже при таком сравнительно хорошо разработанном методе, как метод окрашивания, должны быть приняты меры предосторожности: иногда получают аномальные результаты вследствие того, что различные неглинистые вещества могут вызвать или затормозить реакции окрашивания; некоторые глины не дают характерных реакций по причинам, еще не выясненным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gilpin J. E., Cram M. P., Fractionation of crude oil by capillary diffusion, *U. S. Geol. Surv. Bull.* 365 (1908).
2. Demolin A., Barbier G., Conditions de formation et constitution du complexe argilo-humique des sols, *Compt. rend.*, 188, 654—656 (1929).
3. Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, VII, Proteins and proteinated complexes, *Soil Sci.*, 23, 41—72 (1932).
4. Седлецкий И. Д., Почвенная рентгенография, Изд. АН СССР, М., 1939.
5. Smith C. R., Base exchange reactions of bentonites and salts of organic bases, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1561—1563 (1934).
6. Gieseking J. E., Jenny H., Behavior of polyvalent cations in base exchange, *Soil Sci.*, 42, 273—280 (1936).
7. Gieseking J. E., Mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals, *Soil Sci.*, 47, 1—14 (1939).
8. Ensminger L. E., Gieseking J. E., The adsorption of protein by montmorillonite clay, *Soil Sci.*, 48, 467—473 (1939).
9. Ensminger L. E., Gieseking J. E., Adsorption of proteins by montmorillonite clays and its effect on base-exchange capacity, *Soil Sci.*, 51, 125—132 (1941).
10. Hofmann U. Endell K., Wilm D., Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen über Ton, *Angew. Chem.*, 47, 539—547 (1934).
11. Myers H. E., Physicochemical reactions between organic and inorganic soil colloids as related to aggregate formation, *Soil Sci.*, 44, 331—339 (1937).
12. Шаров В. С., Воздействие на глины веществ, имеющих гидрофобный и гелеобразный эффект, *Грозненский нефтяник*, 6, 10—15 (1936). Реферат в *Chem. Abstracts*, 31, 2764 (1937).
13. Bradley W. F., Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 975—981 (1945).
14. Bradley W. F., Diagnostic criteria for clay minerals, *Am. Min.*, 30, 704—713 (1945).
15. MacEwan D. M. C., Identification of the montmorillonite group of minerals by X-rays, *Nature*, 154, 577—578 (1944).
16. MacEwan D. M. C., The identification and estimation of the montmorillonite group of clay minerals, with special reference to soil clays, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 65, 298—305 (1946).
17. Hendricks S. B., Base-exchange of the clay mineral montmorillonite for organic cations and its dependence upon adsorption due to van der Waals Forces, *J. Phys. Chem.*, 45, 65—81 (1941).
18. Grim R. E., Allaway W. H., Cuthbert F. L., Reaction of different clay minerals with organic cations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 30, 137—142 (1947).

19. Bradley W. F., Grim R. M., Colloid properties of layer lattices, *J. Phys. Chem.*, **52**, 1404—1413 (1947).
20. Jordan J. W., Organophilic bentonites, I, Swelling in organic liquids, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **53**, 294—306 (1949).
21. Jordan J. W., Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines, *Min. Mag.*, **28**, 598—605 (1949).
22. Debye P., Polar molecules, Reinhold, New York, 1929.
23. MacEwan D. M. C., Complexes of clays with organic compounds, I, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 349—367 (1948).
24. MacEwan D. M. C., The montmorillonite minerals, X-ray identification and structures of clay minerals, Chap. IV, 86—137, *Min. Soc. of Great Britain Monograph* (1951).
25. Mackenzie R. C. Complexes of clays with organic compounds, II, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 368—375 (1948).
26. Glaeser R., Sur le mécanisme de formation des complexes montmorillonite-acetone, *Compt. rend.*, **226**, 935—937 (1948).
27. Glaeser R., On the mechanism of formation of montmorillonite-acetone complexes, *Min. Soc. Great Britain Clay Min. Bull.* **3**, 88—90 (1949).
28. Walker G. F., Vermiculite-organic complexes, *Nature*, **166**, 695—697 (1950).
29. Barshad I., The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice, *Am. Min.*, **35**, 225—238 (1950).
30. Nederbragt G. W., de Jong J. J., The separation of long-chain and compact molecules by adsorption, *Rec. Trav. Chim.*, **65**, 831—834 (1946).
31. Waksman S. A., Humus: origin, chemical composition and importance in nature, Williams and Wilkins, Baltimore, 1936.
32. Ensminger L. E., Gieseking J. E., Resistance of clay-adsorbed proteins to protolytic hydrolysis, *Soil Sci.*, **53**, 205—209 (1942).
33. Erickson A. E., Тезисы диссертации, Univ. of Illinois, 1948. Reference from J. E. Gieseking. The clay minerals of soils *Advances in Agron.*, **1**, 598—605 (1949).
34. Hauser E. A., Reference in J. W. Jordan, *Min. Mag.*, **28**, 598—605 (1949).
35. Berger G., The structure of montmorillonite, *Chem. Weekblad*, **38**, 42—43 (1941).
36. Edelman C. H., Relation entre les propriétés et la structure de quelques minéraux argileux, *Verre Silicates Ind.*, **21**, 3—6 (1947).
37. Edelman C. H., Favejee J. L., On the crystal structure of montmorillonite and halloysite, *Z. Krist.*, **102** 417—431 (1940).
38. Gieseking J. E., The clay minerals in soils, *Advances in Agron.*, **1**, 59—204 (1949).
39. Deuel H., Huber G., Iberg R., Organische derivate von tonmineralien, *Helv. Chim. Acta*, **33**, 1229—1232 (1950).
40. McConnell D., The crystal chemistry of montmorillonite, *Am. Min.*, **35**, 166—172 (1950).
41. Allaway W. H., Differential thermal analyses of clays treated with organic cations as an aid in the study of soil colloids, *Soil Sci Soc. Am. Proc.*, **13**, 183—188 (1948).

42. Robertson R. H. S., Ward R. M., The assay of pharmaceutical clays, *J. Pharm. Pharmacol.*, **3**, 27—35 (1951).
43. Dyal R. S., Hendricks S. B., The surface of clays in polar liquids as a characteristic index, *Soil Sci.*, **69**, 421—432 (1950).
44. Faust G. F., Staining of clay minerals as a rapid means of identification in natural and beneficiation products, *U. S. Bur. Mines Rept. Invest.* 3522 (1940).
45. Behrens H., Mikrochemische Methods fur Mineralanalyse, *Verlag, Mededeel, Koninkl. Akad. Wetenschap. Amsterdam*, **1**, 17 (1881).
46. Mielenz R. C., King M. E., Schieltz M. C., Staining tests, rept. 7, *Am. Petroleum Inst. Project 49*, Columbia Univ., New York (1950).

Дополнительная литература

- Bangham D. H., Mosallam S., The adsorption of vapours at plane surfaces of mica, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **166**, 558—571 (1938).
- Bossazza V. L., On the adsorption of some organic dyes by clays and clay minerals, *Am. Min.*, **29**, 235—241 (1944).
- Caillere S., Glaeser R., Esquerin J., Preparation of halloysite with interplanar distances of 14, Å and 17 Å *Compt. rend.*, **230**, 308—310 (1950).
- Emodji B. S., The adsorption of dyestuffs by montmorillonite, *Min. Soc. Great Britain Clay Min. Bull.* **3**, 76—79 (1949).
- Erbring H., Lehman H., Exchange reactions with voluminous organic colloid ions on sodium bentonites, *Kolloid-Z.*, **107**, 201—205 (1944).
- Grandjean M. F., Coloration des argiles par les couleurs d'aniline, *Bull. Soc. Franç. Min.*, **32**, 408—419 (1909).
- Hauser E. A., Modified gel forming clay and process of producing same, *U. S. Patent* **2**, 531, 429 (1950).
- Hauser E. A., Leggett M. B., Color reactions between clays and amines, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1811—1814 (1940).
- Hendricks S. B., Alexander L. T., A qualitative color test for the montmorillonite type of clay minerals, *J. Am. Soc. Agron.*, **32**, 455—458 (1940).
- Jackson M. L., Hellman N. M., X-ray diffraction procedure for the positive identification of montmorillonite, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, **6**, 133—145 (1941).
- Jordan J. W., Hook B. J., Finlayson C. M., Organophilic bentonites, II, Organic Liquid Gels, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **54**, 1196—1208 (1950).
- Lloyd J. U., Discovery of the Alkaloidal affinities of hydrous aluminium silicate, *J. Am. Pharm. Assoc.*, **5**, 381—390, 490—495 (1916).
- Miller J. G., Heinemann H., McCarter W. S., The effect of solvent on the adsorption of liquids by bauxite and attapulgus clays, *J. Phys. and Colloid Chem.*, **55**, 515—523 (1951).
- Page J. B., Unreliability of the benzidine color reaction as a test for montmorillonite, *Soil Sci.*, **51**, 133—140 (1941).

ГЛАВА 11

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Известные по литературным данным оптические свойства глинистых минералов сведены в табл. 34. Вообще оптические константы глинистых минералов следует приводить в некоторых пределах; отдельных значений надо избегать, так как самим глинистым минералам свойственны колебания и, кроме того, иногда бывает трудно точно измерить оптические свойства исключительно мелких частиц. Часто возможно определить лишь некоторые оптические свойства глинистых минералов.

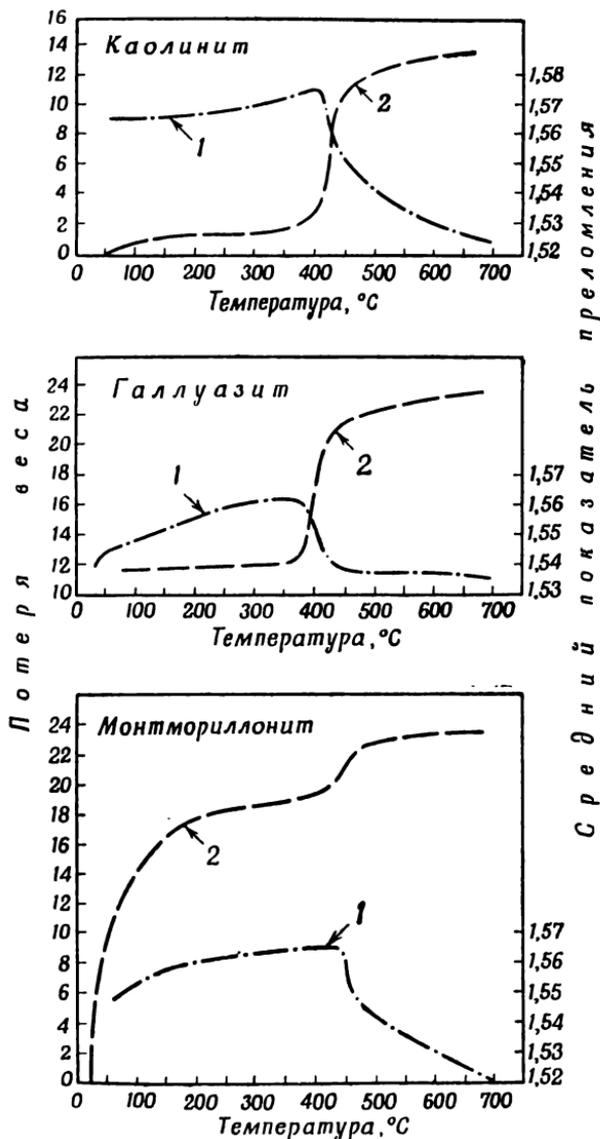
Существенные различия глинистых минералов, которые обуславливают изменения оптических свойств, связаны с замещениями внутри кристаллической структуры. Изменение количества межслоевой воды в минералах с разбухающей кристаллической решеткой также отражается на оптических свойствах. Кроме того, в глинистых минералах могут иногда проявляться деформация и искривление решетки или другие отклонения ее от совершенства окристаллизованности, что также вызывает некоторое изменение оптических свойств. Колебания в свойствах, вызванные деформацией или несовершенством окристаллизованности, повидимому, невелики. Оптические константы некоторых глинистых минералов различны в различных иммерсионных жидкостях, которые используются для измерения показателей преломления этих минералов (см. стр. 333—334).

КАОЛИНИТ

Как показано в табл. 34, между оптическими свойствами каолинита, диккита и накрита имеются измеримые и достаточные для диагностики различия. Оптические свойства анюксита в основном такие же, как и каолинита.

Вследствие того что в каолинитовой решетке замещения отсутствуют и адсорбционная способность минерала низка, каолинит характеризуется оптическими константами, колеблющимися в узком интервале. Каолинит часто встречается в виде частиц, размер которых позволяет надежно провести сравнительно полные и точные оптические измерения. При уменьшении степени окристаллизованности плохо окристаллизованные разновидности

имеют слегка пониженные показатели преломления и двупреломления.



Фиг. 106. Связь между средним показателем преломления, потерей веса и температурой нагревания для каолинита, галлуазита и монтмориллонита (по Мемелю [1]).

1 — показатель преломления; 2 — потеря воды.

Приведенные на фиг. 106 данные Мемеля [1] показывают, что средний показатель преломления каолинита несколько увеличивается при нагревании минерала до температуры немного более 400°, при которой происходит потеря гидроксильных групп в структуре.

Оптические свойства

Минерал	n_p	n_g	$n_g - n_p$
Каолинит	1,553—1,563	1,560—1,570	0,006—0,007
Диксит	1,560—1,562	1,566—1,571	0,006—0,009
Накрит	1,557—1,560	1,563—1,566	0,006
Аллофан	$n = 1,468—1,512$		
Галлуазит с $4H_2O$	Средняя величина	1,526—1,532	
Галлуазит с $2H_2O$	Средняя величина	1,548—1,556	0,002—0,001
Монтмориллонит	1,480—1,590	1,515—1,630	0,025—0,040
Гекторит	1,485	1,516	0,031
Сапонит	1,480—1,490	1,510—1,525	0,030—0,035
Нонтронит	1,565—1,60	1,600—1,640	0,035—0,040
Волконскоит	1,551	1,585	0,034
Сокоит	1,550—1,575	1,592—1,615	0,035—0,042
Иллит	1,545—1,63	1,57 —1,67	0,022—0,055
Глауконит	1,545—1,63	1,57 —1,66	0,022—0,030
Гидробнотит	1,59 —1,62	1,64 —1,67	0,045—0,055
Хлорит	1,57 —1,64	1,575—1,645	0,003—0,007
Вермикулит	1,525—1,56	1,545—1,585	0,020—0,030
Сепиолит	1,490—1,520	1,505—1,530	0,009—0,015
Аттапульгит	1,510—1,520	1,540—1,555	0,025—0,032
Пальгорскит	Средняя величина	1,50 —1,555	0,025—0,035

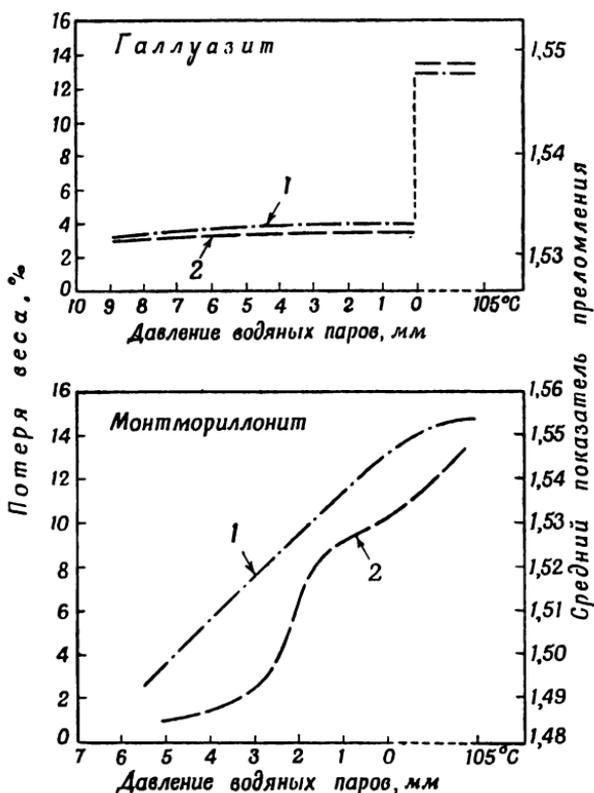
глинистых минералов

Знак	$2V$, °C	Дисперсия	Примечание
—	24—50, средняя величина 42	$r > v$, слабая	Плоскость оптических осей и $Z \perp (010)$ $X \wedge \perp (001) = 3^\circ \pm$
+	52—80	$r < v$, слабая	$Z = b$; $X \wedge C = +15 - 20^\circ$
— +	40 90	$r > v$ $r < v$	$Z = b$; $X \wedge \perp (001) 10-12^\circ$
—	0—30 ±	X почти $\perp (001)$
—	Малый		
—	Средний		
—	»	Плеохроичен; желто-коричнево-зеленый
—	Малый		
—	»		
—	»	X почти $\perp (001)$; отчасти плеохроичен
—	0—20 ±	$r > v$	Плеохроичен; желто-зеленый
—	Малый	Плеохроичен; зелено-коричнево-желтый
±	»	Плеохроичен; зелено-коричневый
—	»	X почти $\perp (001)$; плеохроичен; зелено-коричневый
—	0—60	$Z \approx c$ (удлиненные)
—	Малый		
—	От малого до большого	$Z \parallel$ удлинению

Эта реакция дегидратации сопровождается резким уменьшением среднего показателя преломления от 1,575 до 1,525 и, вероятно, полным исчезновением двупреломления.

ГАЛЛУАЗИТ

У галлуазитовых минералов обычно может быть определен только средний показатель преломления вследствие низкой степени их окристаллизованности. Как показано на фиг. 107, переход от разновидности галлуазита с $4\text{H}_2\text{O}$ к разновидности с $2\text{H}_2\text{O}$



Фиг. 107. Связь между средним показателем преломления, потерей веса, давлением водяных паров и высушиванием при 105° для галлуазита и монтмориллонита (по Мемелю [1]).

1 — показатель преломления; 2 — потеря веса.

сопровождается, согласно Мемелю [1] и Корренсу и Мемелю [2], увеличением показателя преломления от 1,532 до почти 1,550. По

подсчетам Александера и др. [3], теоретическая величина показателя преломления для разновидности галлуазита с $4\text{H}_2\text{O}$ равна 4,490 (принята структура минерала, предложенная Хендриком [4], и использовались значения молекулярной рефракции для каолинита и воды). Однако для разновидности галлуазита с $4\text{H}_2\text{O}$ не было отмечено низких показателей преломления, близких к 1,490, которые могли бы служить подтверждением этой структурной концепции.

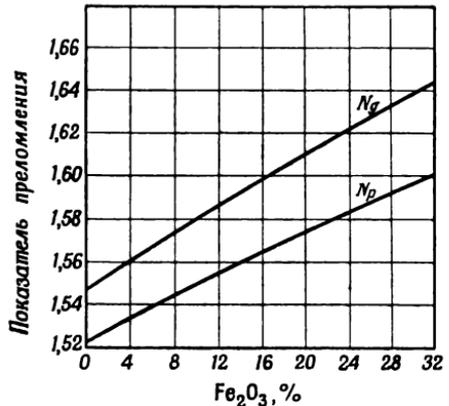
При нагревании до температуры, близкой к 100° , галлуазит дает весьма постепенное увеличение показателя преломления до тех пор, пока при температуре около 400° не удалятся гидроксильные группы. Дегидратация минерала сопровождается резким уменьшением показателя преломления примерно с 1,560 до 1,535, как это видно на фиг. 106.

МОНТМОРИЛЛОНИТ

Минералы группы монтмориллонита проявляют значительные колебания в оптических свойствах, что связано в основном с изоморфными замещениями в решетке этих минералов. Данные, приведенные на фиг. 108, по Россу и Хендрику [5], показывают, что увеличение содержания Fe_2O_3 от 0 до 32% сопровождается увеличением показателя преломления от 1,545 до 1,645 и увеличением двупреломления от 0,025 до 0,045. Мемель [1] показал, что и при увеличении содержания магния показатели преломления увеличиваются. В образцах монтмориллонита, изученных им, средний показатель преломления увеличивался от 1,530 до 1,548 при увеличении содержания MgO от 2 до 6%.

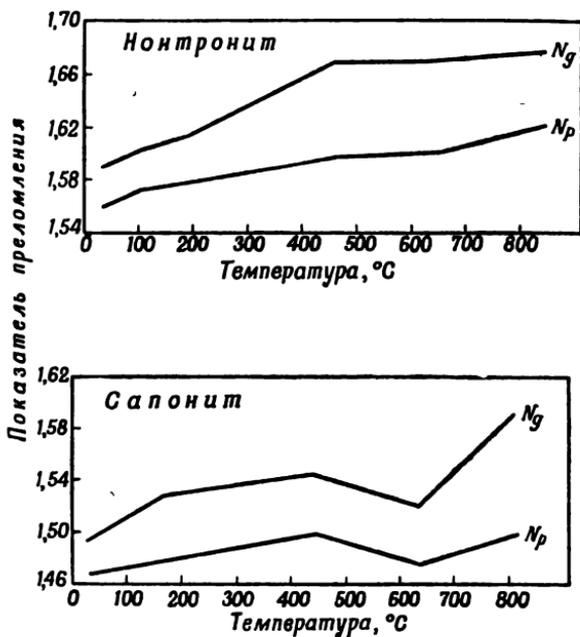
Как показано на фиг. 107, средний показатель преломления монтмориллонита увеличивается от 1,49 до 1,55, если толщина межслоевой воды уменьшается. Характер поглощенного

катиона влияет на показатели преломления косвенным путем, так как эти катионы контролируют толщину водного межпакетного слоя. Так, например, воздушно-сухой Na-монтмориллонит характеризуется одномолекулярным слоем межпакетной воды, в то время как Ca-монтмориллонит в тех же условиях обычно



Фиг. 108. Связь между показателями преломления и двупреломления монтмориллонита и содержанием Fe_2O_3 (по Россу и Хендрику [5]).

обладает двухмолекулярным слоем межпакетной воды. При указанных условиях у Са-монтмориллонита соответственно будет меньший показатель преломления. Положительных доказательств непосредственного влияния поглощенных катионов на оптические свойства нет, но данные Маршалла [6] по двупреломлению в электрическом поле (см. стр. 338) наводят на мысль, что такое влияние существует.



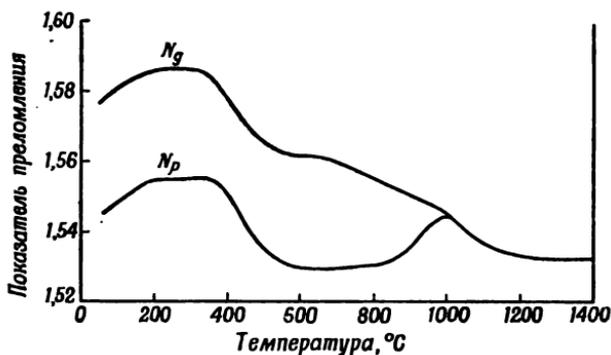
Фиг. 109. Влияние нагревания на показатели преломления и двупреломления для нонтронита и сапонита (по Колдуэллу и Маршаллу [8]).

Мемель [1], а также Грим и Брэдли [7] независимо друг от друга установили, что средний показатель преломления относительно бедного железом монтмориллонита увеличивается примерно от 1,54 до 1,570 (см. фиг. 106) в том случае, если вся межпакетная вода удалена при нагревании до 250—300°. При более высоких температурах показатель преломления заметно не изменяется, но при нагревании до температуры около 450—500°, когда и гидроксильные группы удалены, он резко снижается приблизительно до 1,52. Это резкое снижение показателя преломления сопровождается уменьшением величины двупреломления. Колдуэлл и Маршалл [8] приводят оптические данные для сапонита (фиг. 109), которые показывают в основном тот же эффект нагре-

вания, что и у монтмориллонита, с той лишь разницей, что у монтмориллонита уменьшение показателей преломления, сопровождающее потерю гидроксильной воды, происходит более плавно. Эти исследователи также установили, что при более высоких температурах, т. е. выше той, при которой выделяется гидроксильная вода, у нонтронитов показатели преломления и двупреломления увеличиваются. В образце нонтронита Колдуэлл и Маршалл [8] обнаружили постепенное увеличение показателей преломления при нагревании до температуры около 850° и наличие несколько более сглаженной кривой выделения гидроксильной воды (фиг. 109). Они также показали, что двупреломление нонтронита возрастает, если минерал обезвоживается до температуры около 700° . При температуре выше 700° двупреломление нонтронита начинает медленно уменьшаться.

ИЛЛИТ

Точные данные об изменении оптических свойств минералов группы иллита в зависимости от изоморфных замещений в решетке неизвестны. Вероятно, эти изменения аналогичны изменениям монтмориллонитовых минералов. Иллиты со структурой



Фиг. 110. Влияние нагрева на показатели преломления и двупреломления иллита (по Гриму и Брэдли [7]).

типа мусковита имеют меньшие показатели преломления и меньшее двупреломление, чем сам мусковит; повидимому, подобное соотношение характерно и для иллитов со структурой типа биотита. Так, в случае иллита мусковитовой структуры величина N_g обычно находится в пределах 1,570—1,580, в то время как у самого мусковита она равна 1,595. Для иллитов биотитового типа эта величина обычно составляет 1,62—1,63, а у биотита она равна 1,64—1,66. Это различие в показателях преломления

обусловлено (по крайней мере, частично) меньшим заполнением своих положений межслоевыми катионами и присутствием некоторого количества молекул воды между силикатными слоями иллитов. Оно, вероятно, также отчасти зависит от менее совершенной окристаллизованности глинистых минералов, т. е. от дефектов упаковки силикатных слоев и некоторых колебаний в заполнении силикатных пакетов.

Грим и Брэдли [7] показали (фиг. 110), что при нагревании в области низких температур (200°) у иллитов часто наблюдается небольшое увеличение показателей преломления: например, N_g увеличивается примерно от 1,575 до 1,585. В интервале от 200 до 400° почти нет никаких изменений в оптических свойствах иллитов, а при достижении 400° происходит резкое снижение показателей преломления, которое вызывается потерей гидроксильной воды. При этой температуре показатель преломления N_g уменьшается от 1,585 до 1,560. При более высоких температурах наблюдается дальнейшее уменьшение показателя N_g , а также и величины двупреломления.

ХЛОРИТЫ

Об оптических свойствах хлоритовых глинистых минералов, по существу, в литературе не имеется достаточных сведений. По неопубликованным данным автора можно заключить, что хлоритовые глинистые минералы имеют несколько меньшие показатели преломления по сравнению с хорошо окристаллизованными хлоритами. Это различие такого же порядка, как и у иллитов по сравнению с мусковитом и биотитом. Экспериментальных данных об изменении оптических свойств хлоритовых глинистых минералов при нагревании нет, но весьма вероятно, что по аналогии с иллитовыми глинистыми минералами их показатели преломления при потере адсорбированной воды будут увеличиваться и уменьшаться при более высоких температурах при потере гидроксильной воды.

ВЕРМИКУЛИТ

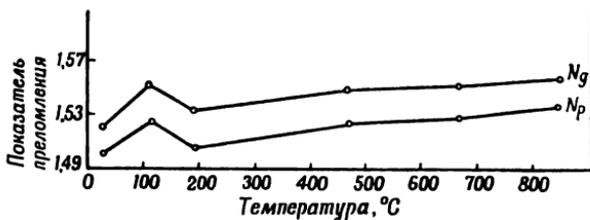
Точных и достоверных данных об оптических свойствах вермикулитов, встречающихся в глинах, нет. Однако они, вероятно, имеют те же оптические свойства, что и крупнозернистый вермикулит. На основании структурного сходства вермикулита и монтмориллонита можно предполагать, что оптические свойства вермикулита будут изменяться в зависимости от степени гидратации и замещений в решетке так же, как это отмечалось выше при описании монтмориллонитовых глинистых минералов. Можно, кроме того, предполагать, что нагревание вермикулита вызывает изменение оптических свойств аналогично тому, как это происходит у монтмориллонита.

СЕПИОЛИТ-АТТАПУЛЬГИТ-ПАЛЫГОРСКИТ

Оптические свойства глинистых минералов этой группы были измерены лишь на немногих образцах, в связи с чем возможные колебания их оптических свойств еще полностью не установлены. Найдено, что N_g колеблется, вероятно, от 1,50 до 1,555, а двупреломление — от 0,01 до 0,035. Согласно Энгельгардту [9], показатели преломления палыгорскита увеличиваются с увеличением содержания в нем магния. Следует отметить сходство между показателями преломления и двупреломлением некоторых из этих глинистых минералов и минералов группы монтмориллонита; такое сходство приводит к тому, что иногда эти минералы ошибочно определяются как монтмориллониты.

Кайер [10] установила увеличение показателя преломления сепиолита от средней величины 1,49 до 1,54 при обезвоживании минерала при температуре, превышающей примерно 465°. При более высокой температуре средний показатель преломления увеличивается до 1,61.

Колдуэлл и Маршалл [8] показали, что аттапульгит ведет себя при нагревании иначе, чем другие глинистые минералы (фиг. 111). Показатель преломления аттапульгита при нагревании до 100°



Фиг. 111. Влияние нагревания на показатели преломления и двупреломления аттапульгита (по Колдуэллу и Маршаллу [8]).

увеличивается от 1,52 до 1,55; затем при нагревании до 200° он понижается до 1,53. Выше 200° начинается постепенное небольшое увеличение показателей, и при температуре 850° N_g достигает величины около 1,56.

ВЛИЯНИЕ ИММЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ларсен и Уэрри [11] в 1917 г. нашли, что показатели преломления глинистого материала из Бидейла, Колорадо, который, как теперь известно, состоит из монтмориллонитового минерала, постепенно увеличиваются, по мере того как материал погружается в иммерсионную смесь, состоящую из коричневого и гвоздичного масла. Вероятно, это было первое указание в литературе на изменение оптических свойств глинистых минералов в зависи-

мости от среды, в которую они погружены. Корренс и Мемель [2] отметили, что показатели преломления монтмориллонита и галлуазита (разновидность с $4\text{H}_2\text{O}$) в различных иммерсионных жидкостях различны. Вообще показатели преломления минерала увеличиваются за период времени около 2 час., но, как теперь также известно, для достижения равновесия необходим более длительный срок (возможно, несколько дней). В случае монтмориллонита изменения оптических свойств происходят как у воздушно-сухих образцов, так и у материала, высушенного при 105° . Корренс и Мемель [2] полагали, что это происходит вследствие проникновения молекул органических веществ между силикатными слоями минерала; по их мнению, подобный эффект не должен наблюдаться, если молекулы органических веществ слишком крупны для того, чтобы проникнуть в эти пространства.

Ван Барен [12] исследовал влияние различных органических жидкостей на показатели преломления каолинита, галлуазита (разновидность с $2\text{H}_2\text{O}$) и монтмориллонита (табл. 35). Он не нашел изменений показателей преломления каолинита или галлуазита (разновидность с $2\text{H}_2\text{O}$), но зато обнаружил в некоторых иммерсионных жидкостях значительные увеличения показателей преломления монтмориллонита. Вероятно, при иных условиях — и, возможно, в других жидкостях — галлуазитовый материал с количеством H_2O несколько большим, чем $2\text{H}_2\text{O}$, должен был бы также проявлять некоторые колебания в оптических свойствах. Ван Барен пришел к выводу, что органические молекулы с радикалами NH_2 вызывают значительные изменения оптических свойств; время, необходимое для того, чтобы жидкость оказала максимальное влияние, возрастает с возрастанием размера органической молекулы.

Далее Ван Барен отмечает, что если монтмориллонит погружен в жидкость, у которой показатель преломления выше самого высокого показателя преломления монтмориллонита, то иногда показатель преломления последнего становится более высоким, чем у жидкости. Следовательно, показатели преломления минерала не только могут возрасти до значений, наблюдающихся у жидкости, но и стать более высокими, чем у жидкости.

Например, монтмориллонит со средним показателем преломления 1,50 при погружении в бензиламин ($n = 1,546$) приобретал показатель преломления, превышающий показатель преломления бензиламина.

Вендель [13] недавно детально изучил характер иммерсионных жидкостей, вызывающих колебания показателей преломления глинистых минералов. Согласно полученным им результатам, иммерсионная жидкость, применяемая для точного измерения оптических констант глинистых минералов, должна обладать следующими свойствами.

Таблица 35

Зависимость показателей преломления глинистых минералов от иммерсионной жидкости, по Ван Барену [12]

Иммерсионная жидкость и ее показатель преломления	Каолинит	Галлуазит	Нонтронит	Монтмориллонит	Монтмориллонит (обработанный HCl)
Средний показатель преломления минерала	1,57	1,575	1,565	1,50	1,50
Хлорбензол 1,524	1	1	1	2	2
Бромистый этилен и хлорбензол 1,535	1	1	1	2	2
Хлористый бензил 1,541	1	1	1	2	2
Бензиламин 1,546	1	1	1	1	1
o-Нитротолуол 1,547	1	1	1	2	2
Нитробензол 1,562	1	1	1	2	2
Монобромбензол 1,560	1	1	1	2	2
Ксилидин 1,560	1	1	1	1	1
o-Анизол 1,562	1	1	1	2	2
o-Толуидин 1,572	3	1	4	1	1
Анизидин 1,576	2	2	1	4	1
Анилин 1,585	2	2	2	1	1
Бромформ 1,596	2	2	2	2	2
Иодбензол и бромбензол 1,605	2	2	2	2	2
Иодбензол и бромбензол 1/616	2	2	2	2	2
Хинолин 1,624	2	2	1	4	4
α-Тетрагидро-ар-нафтиламин 1,631	2	2	2	?	2

¹ Показатель преломления минерала выше, чем у жидкости.

² » » » ниже, чем у жидкости.

³ Показатели » » и жидкости одинаковы.

⁴ Показатель » » возрастает, не достигая, однако, величины большей, чем показатель преломления жидкости.

1. По отношению к глинистому минералу иммерсионная жидкость должна быть химически нейтральной.

2. Жидкость не должна растворяться в воде, и вода не должна растворяться в жидкости; в противном случае может произойти изменение степени гидратации и связанное с этим изменение оптических констант.

3. Иммерсионная жидкость не должна вступать в какие-либо реакции обмена с глиной.

4. Диссоциация любых адсорбированных в глине ионов в жидкости происходить не должна.

5. Жидкость должна быть неполярной.

6. Показатель преломления жидкости должен быть близким к показателю преломления минерала.

7. Если употребляется смесь, то компоненты смеси должны быть полностью смесимы и должны иметь почти одинаковые точки кипения.

8. Жидкость должна быть хорошо изученным соединением.

Монтмориллонит, галлуазит и, вероятно, вермикулит обладают свойством адсорбировать некоторые органические молекулы на поверхности своих базальных плоскостей (см. гл. 10). Типы поглощенных органических молекул также влияют на оптические свойства минералов. Колебания оптических свойств, несомненно, в значительной степени зависят от этой адсорбции.

Оптические свойства указанных минералов должны также изменяться в некоторых иммерсионных жидкостях в результате воздействия жидкости на межслоевую воду.

Иллит, каолинит и хлоритовые минералы при использовании различных иммерсионных жидкостей не дают изменения показателей преломления, так как они обладают очень низкой адсорбционной способностью относительно органических молекул и у них отсутствует межслоевая вода. Аттапульгит-сепиолитовые минералы также не должны реагировать на воздействие иммерсионных жидкостей, за исключением редких случаев, когда органическая молекула имеет соответствующие размеры и облик для проникновения в каналы структуры.

Рассмотренные выше свойства глинистых минералов требуют, чтобы используемые иммерсионные жидкости были тщательно подобраны. Следует также заметить, что при публикации оптических данных необходимо указывать и ту жидкость, в которой производилось определение используемой иммерсионной жидкости. Повидимому, влияние иммерсионных жидкостей на некоторые глинистые минералы и отсутствие такого влияния на другие минералы может служить одним из полезных диагностических признаков при идентификации глинистых минералов.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ АГРЕГАТОВ

Когда чешуйчатые частицы глинистых минералов осаждаются из взмученной водной глинистой суспензии на горизонтальную поверхность, они стремятся расположиться так, чтобы одна чешуйка лежала на другой, причем их базальные плоскости оказываются в основном параллельными друг другу. Обычно лежащие друг на друге чешуйки занимают такие положения, при которых наблюдается также некоторая параллельность в расположении кристаллографических осей *a* и *b*.

Другими словами, при накоплении глинистого материала в описанных выше условиях может происходить ориентировка агрегатов, приближающаяся к тому, что наблюдается при нормальном росте кристаллов.

Грим [14] в 1934 г. описал метод изготовления ориентированных агрегатов и определения в них оптических свойств глинистых минералов, основанный на вышеописанном явлении. При использовании этого метода водно-глинистая суспензия должна оставаться в покое до тех пор, пока не накопится некоторое количество глинистого материала на плоской поверхности, на дне сосуда или на стеклянной пластинке, подвешенной в горизонтальном положении в суспензии. Затем плоская поверхность с осажденной глиной вынимается из суспензии и высушивается. Агрегаты частиц из высушенной пленки глины наламываются кусочками или нарезаются для погружения их в иммерсионную жидкость с известным показателем преломления.

Показатели преломления N_p и N_g и двупреломление таких агрегатов обычно можно определять с достаточной точностью. Часто агрегаты дают вполне удовлетворительные интерференционные фигуры, по которым определяют знак минерала и порядок величины $2V$. Измерение последних величин требует наличия в препарате весьма совершенной параллельности кристаллографических осей a и b .

В необработанной глине без метода ориентированных агрегатов часто можно определить лишь средний показатель преломления более или менее случайно ориентированных частиц глинистых минералов. В естественном же образце глины двупреломление и другие оптические константы в большинстве случаев не могут быть определены даже приближенно.

ПЕРЕСЛАИВАЮЩИЕСЯ СМЕСИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Выше уже отмечалось (см. стр. 100—101), что образцы глинистых материалов могут быть составлены из нескольких глинистых минералов, первично смешанных путем переслаивания частиц, по величине соизмеримых с размерами элементарных ячеек, слагающих данную смесь минералов. Такие материалы могут быть сложены из агрегатов, состоящих из одного или нескольких чередующихся элементарных слоев глинистых минералов, образующих эти агрегаты. В некоторых глинистых материалах встречаются глинистые минералы, которые переслаиваются также с гидроокислами железа.

Оптические свойства таких тонкопереслаивающихся смесей иногда трудно отличить от оптических свойств отдельного минерала. Так, Грим и Роулэнд [15] показали, что образец из Немипка, Мексика, первоначально определенный на основании опти-

ческих данных как бейделлит, был в действительности смесью галлуазита и лимонита. Рентгеновские данные и дифференциальная кривая нагревания не оставляют сомнений для такой интерпретации, в то время как оптические свойства указывали на отдельный глинистый минерал монтмориллонитового типа.

Приведенный пример подчеркивает, что определение глинистых минералов, основанное исключительно на оптических данных, должно производиться с большой осторожностью во избежание грубых ошибок. Часто характер интерференционной фигуры позволяет решить, состоит ли агрегат глинистого материала из одного минерала, или из смеси. Если интерференционная фигура не очень четкая и изогиры неясные, тогда, повидимому, мы имеем дело не с одним минералом. Для получения у глинистых минералов четких интерференционных фигур необходимо, чтобы исследуемый образец был однороден и направления a и b у него были параллельны.

ОРИЕНТИРОВКА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Нижеследующий материал взят в основном из работ Маршалла [6, 16], который наиболее полно изучил способность частицы глинистых минералов ориентироваться в электрическом поле.

Фрейндлих, Крайт и их сотрудники [17] показали, что резко неизометрические частицы (например, игольчатые) ориентируются определенным образом относительно электрических силовых линий в водной суспензии в электрическом поле. Согласно Прокопью [18], первопричиной ориентировки в суспензиях различных минералов является скорее электрическая анизотропия самих частиц, чем гидродинамические эффекты. Таким образом, независимо от облика частиц или гидродинамических условий потока вращающий момент действует при применении электрического поля до тех пор, пока направление наибольшей диэлектрической постоянной не станет параллельным силовым линиям поля.

Маршалл [6, 16] измерял двупреломление, возникающее в суспензиях различных глин, подвергающихся действию электрического поля. Некоторые наиболее существенные результаты для различных фракций почвы, которая рассматривается как бейделлитовая и содержит в своем составе много монтмориллонита, приведены в табл. 36. Эти данные показывают, что поглощенный катион оказывает воздействие на появление двупреломления в электрическом поле. Подобное явление не было найдено для каолинита, что является доказательством, как указывает Маршалл, наружного расположения обменных катионов в каолините и их внутреннего расположения в монтмориллоните.

Маршалл [16] нашел, что разбавленные суспензии литиевых и натриевых монтмориллонитов иногда дают отрицательное, вместо положительного, двупреломление. Недавно Мюллер [19, 20] и Нортон [21] нашли, что при низких частотах для монтмориллонитовых суспензий определяются отрицательные и при высоких частотах — положительные величины двупреломления. Чем ниже концентрация глины, тем ниже область частот, при которых получаются отрицательные величины двупреломления. По мнению этих авторов, отрицательные величины двупреломления появляются благодаря присутствию сил притяжения частиц, действующих на большом расстоянии; положительные величины двупреломления внутри связаны с силами, направление которых перпендикулярно ориентировке частиц, подобно тому как это происходит при эффекте Керра (см. [16]).

Вайтсайд и Маршалл [22] показали, что при переменном токе в 4000 в/см с частотой 60 периодов в 1 сек. могут быть получены величины насыщения для Na- и K-глин, а в материале из Патнема (бейделлит) двупреломление Na- и K-глин значительно ниже, чем в водородных глинах.

Эти данные указывают, что оптический и электрический эллипсоиды сходны по своему характеру.

ДВУПРЕЛОМЛЕНИЕ ФОРМЫ

Винер [23] показал, что особое двупреломление («двупреломление формы») может возникать в системе, в которой существует параллельное расположение пластинчатых и округлых частиц, когда эти частицы разделены средой с отличным от них показателем преломления. Двупреломление формы не возникает, когда твердое вещество и жидкость имеют одинаковый показатель преломления. Двупреломление формы увеличивается по мере того, как увеличивается разность между показателями преломления жидкости и твердого вещества. Винер развил свою теорию на изотропных частицах, а Амбронн и Фрей [24], которые подробно изучили это явление, показали, что оно может наблюдаться и в системах с двупреломляющими компонентами. Таким образом,

Таблица 36

Электрическое двупреломление глинистых фракций из Патнема (бейделлит), по Маршаллу [16]

Поглощенные катионы	Двупреломление при 800 в/см, 60 периодов в 1 сек.		
	530—200 мμ	200—100 мμ	100 мμ
H ⁺	0,023	0,029	0,026
Ca ⁺⁺	0,026	0,031	0,031
K ⁺	0,023	0,020	0,011

двупреломление, присущее частицам глинистых минералов, будет увеличивать двупреломление формы, возникающее в суспензиях.

В случае глинистых минералов двупреломление формы будет возникать в основном вследствие проникновения воды или органической жидкости между слоями элементарной ячейки разбухающих глинистых минералов. Следовательно, при обычных условиях измерения оптических свойств глинистых минералов указанное явление, вероятно, могло бы иметь место только для монтмориллонита, вермикулита и галлуазита.

Там, где отношение объема жидкости к объему твердого тела мало, эффект двупреломления формы будет небольшим, но в том случае, когда между слоями поглощено большое количество жидкости, эффект будет значительным. Несомненно, колебания встречающихся в литературе оптических характеристик монтмориллонита и галлуазита частично обусловлены эффектом двупреломления формы.

При любом оптическом изучении тонкозернистых частиц в жидкой среде необходимо помнить о явлении двупреломления формы. К сожалению, оно не всегда учитывалось.

ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

При изучении глинистых минералов часто поднимается вопрос о значении оптических методов. Некоторые исследователи глинистых минералов утверждают, что оптические методы исследования непригодны для изучения тонкозернистых материалов, в то время как другие доказывают их универсальность, считая необходимым основывать детальное определение глинистых минералов исключительно на оптических исследованиях. По мнению автора, оптические методы часто очень важны, но их надо применять с осторожностью, так как они пригодны только для некоторых типов глинистых материалов. Оптические испытания могут быть выполнены в весьма короткий срок, и получаемые при этом ценные данные оправдывают затраты времени. Для успешного осуществления микроскопического изучения глинистых минералов необходим некоторый навык. Обычно в образцах глинистых минералов можно определить с достаточной степенью точности, по крайней мере, показатели преломления и двупреломления. Оптические свойства глинистых минералов столь разнообразны, что могут служить для отличия глинистых минералов друг от друга. Как указывалось выше (стр. 337), следует обращать внимание на аномальные явления, которые наблюдаются в смесях глинистых минералов.

Некоторые глинистые минералы обычно имеют определенный внешний вид под микроскопом, что помогает их определению. Например, агрегаты монтмориллонитовых глинистых минералов

часто выглядят как большие несколько деформированные одиночные кристаллы. Отдельные частицы монтмориллонита или нельзя увидеть или трудно различить, так как они сливаются друг с другом; аттапульгит-сепиолитовые минералы иногда похожи друг на друга. Агрегаты других глинистых минералов обладают таким обликом, как будто они состоят из отдельных частиц даже и в том случае, если эти отдельные частицы меньше одного микрона в диаметре и все ориентированы одинаково. Даже имея небольшой опыт в определении глинистых минералов, под микроскопом легко можно определить относительно чистый монтмориллонит по его внешнему виду, не прибегая к определению оптических констант.

Присутствие зерен неглинистых минералов, таких, как кварц, кальцит и полевой шпат, значительно затрудняет определение, если зерна этих минералов имеют размеры, равные размерам частиц глинистых минералов. Присутствие в материале значительного количества исключительно тонкозернистого кварца или кальцита во многих случаях делает невозможным применение оптических методов. Такие неглинистые минералы могут придавать образцу необычный вид или приводить к появлению необычных оптических свойств; иногда это дает указание на наличие в образце некоторого количества неглинистого материала. Однако во многих случаях неглинистые материалы при помощи оптических методов определению не поддаются.

Присутствие в образце даже относительно небольшого количества чрезвычайно тонкозернистых карбонатов делает оптическое изучение глинистых минералов невозможным вследствие высокого двупреломления карбонатов. Удалить карбонаты из образца глины путем их растворения невозможно, так как некоторые глинистые минералы очень чувствительны к воздействию кислот. Одни глинистые минералы слабо растворимы в кислотах, а другие — полностью (см. стр. 346—348). К сожалению, многие известковые материалы содержат наиболее растворимые глинистые минералы (см. стр. 416), так что при изучении подобных материалов состав глинистых минералов приходится определять без использования оптических методов.

Оптические свойства глинистых минералов маскируют органический материал и соединения окисного железа. Органический материал часто можно удалить при помощи растворителей или слабых окислителей (например, перекисью водорода), не изменяя при этом глинистые минералы. Некоторые органические материалы, особенно в древних отложениях, воздействию таких реактивов не поддаются и могут быть удалены только при помощи сильных окислителей или путем нагревания до высокой температуры. При этом, если в образце присутствует железо, оно может окислиться и маскировать свойства глинистых минералов.

Иногда соединения несвязанного железа могут быть удалены посредством восстановления, например путем воздействия сероводорода и последующего растворения закисного железа. При этом нужно опять опасаться воздействия восстановителей на глинистые минералы, особенно на минералы группы монтмориллонита и аттапульгит-палыгорскита.

Оптические методы имеют, конечно, большое значение при определении неглинистых минералов, присутствующих в глинистом материале. Обычно могут быть надежно определены минералы, которые встречаются в глине в частичках размером не менее 5 μ . Если тот или иной минерал имеет особенно характерные оптические свойства, то могут быть определены его частички значительно меньших размеров. Например, при небольшом опыте зерна карбонатов можно обнаружить, по крайней мере, в частичках размером до 1 μ . Количественное определение неглинистых минералов очень трудно провести для частиц размером меньше 5 μ .

При изучении структур глин, которые обнаруживаются в шлифах, применяется петрографический микроскоп. Примером структур могут служить характерные «черепки», свойственные многим бентонитам, и параллельная ориентировка глинистых минералов во многих сланцах. Структуры глинистых материалов в настоящей книге не рассматриваются. Идентификация глинистых минералов в шлифах обычно трудна и часто даже невозможна. Оптические методы определения глинистых минералов могут быть более успешно применены при использовании иммерсионного метода и метода изготовления ориентированных агрегатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mehmel M., Beiträge zur Frage des Wasserhaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit, *Chem. Erde*, 11, 1—16 (1937).
2. Correns C. W., Mehmel M., Ueber den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit, *Z. Krist.*, 94, 337—348 (1936).
3. Alexander L. T., Faust G. T., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F., Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, *Am. Min.*, 25, 1—18 (1943).
4. Hendricks S. B., On the structure of the clay minerals dickite, halloysite and hydrated halloysite, *Am. Min.*, 23, 295—301 (1938).
5. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205B*, 23—79 (1945).
6. Marshall C. E., The orientation of anisotropic particles in an electric field, *Trans. Faraday Soc.*, 26, 173—189 (1930).
7. Grim R. E., Bradley W. F., The effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 23, 242—248 (1940).

8. Caldwell O. G., Marshall C. K., A study of some physical and chemical properties of the clay minerals nontronite, attapulgite and saponite, *Coll. Agr. Univ. Missouri Research Bull.* 354 (1942).
9. Von Englehardt W., Ueber silikatische Tonminerale, *Fortschr. Min. Krist. u. Petrogr.*, 21, 276—337 (1937).
10. Caillere S., Etude de quelques silicates magnésiens à facies asbestiforme ou papyrace n'appartenant pas du groupe de l'antigorite, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 59, 353—386 (1936).
11. Larsen E. S., Wherry E. T., Leverrierite from Colorado, *J. Wash. Acad. Sci.*, 7, 208—217 (1917).
12. Van Baren F. A., Ueber den Einfluss verschiedener Flüssigkeiten auf den Brechungsindex von Tonmineralien, *Z. Krist.*, 95, 464—499 (1936).
13. Vendel M., Zur Bestimmung der Lichtbrechung silikatischer Tonminerale, *Chem. Erde*, 15, 325—370 (1945).
14. Grim R. E., The petrographic study of clay minerals, A laboratory note, *J. Sediment. Petrol.*, 4, 45—46 (1934).
15. Grim R. E., Rowland R. A., Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous material, *Am. Min.*, 27, 746—761 (1942).
16. Marshall C. E., The colloidal chemistry of the silicate minerals, Acad. Press., New York, 1949.
17. Freundlich H., Kruyt H. R., and others; см. Marshall C. E., The colloidal chemistry of the silicate minerals, Acad. Press, New York, 1949.
18. Procopiu S., Sur la biréfringence électrique et magnétique des suspensions, *Ann. Phys.*, 1, 213—223 (1924).
19. Muller H., Electro-optical effects in colloids, *Phys. Rev.*, 55, 508 (1939).
20. Muller H., Sakmann B. W., A new electro-optical effect in colloids, *Phys. Rev.*, 56, 615—616 (1939).
21. Norton F. J., Influence of frequency on the electro-optical effects in colloids, *Phys. Rev.*, 55, 558—669 (1939).
22. Whiteside E. P., Marshall C. E., Mineralogical and chemical studies of the Putnam silt loam soil, *Coll. Ar. Univ. Missouri Research Bull.* 386 (1944).
23. Wiener O., Theory of reaction constants, *Abhandl. Math.-Phys. Klasse sächs. Akad. Wiss. (Leipzig)*, 32, 256—276 (1912).
24. Ambronn H., Frey A., Das Polarizationsmikroskop, *Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.*, Leipzig (1924).

Дополнительная литература

- Caillere S., Henin S., Meriaux S., Xylolite, a ferrous variety of sepiolite, *Compt. Rend.*, 227, 855—856 (1948).
- Edsall J. T., Streaming birefringence and its relation to particle size and shape, *Advances in Colloid Sci.*, 1, 269—316 (1941).

- Grim R. E., Properties of clays, recent marine sediments, *Am. Assoc. of Petroleum Geologists* 466—496 (1939).
- Hendricks S. B., Ross C. S., Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite, *Am. Min.*, 26, 683—708 (1941).
- Hofmann U., Bilke W., Ueber die innerkristalline Quellung und das Basenaustauschvermögen des Montmorillonits, *Kolloid-Z.*, 77, 238—251 (1936).
- Marshall C. E., Mineralogical methods for the study of silts and clays, *Z. Krist.*, 90, 8—34 (1935).
- Ross C. S., Kerr F. F., The kaolin minerals, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 165E, 151—180 (1931).
- Ross C. S., Kerr P. F., Halloysite and allophane, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 185G, 135—148 (1934).

РАЗЛИЧНЫЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

РАСТВОРИМОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Общие сведения. Растворимость глинистых минералов в кислотах и щелочах имеет важное значение, так как по характеру растворимости можно установить определенные свойства глинистых минералов и те различия между ними, которые путем других методов исследования выявить не удастся. С практической точки зрения данные растворимости играют существенную роль в определении пригодности различных глинистых минералов в качестве алюминиевого сырья, при производстве квасцов, при связывании примесей в кислотном растворе, при выявлении некоторых веществ (например, фосфатов в почвах), при определении ограничений в процессе обработки их кислотами, при электролизе, когда данные растворимости используют во время анализа сложных материалов, содержащих карбонаты, и при определении способности этих материалов к ионному обмену.

Наттинг [1], производивший детальное изучение растворимости глинистых минералов, пришел к следующим выводам:

Растворимость ряда глин в кислотах и щелочах различной концентрации показывает, что процесс растворения для каждой глины в зависимости от концентрации растворителя может быть, по крайней мере, трех типов.

В условиях равновесия щелочная или кислотная фракции остаются чистыми, а фракция каждой глины остается нерастворенной независимо от взятых пропорций. Отсюда в соответствии с условиями равновесия реакции оказываются обратимыми.

Выше предела таких низких концентраций кислот, как 0,05—0,2 N, «раствор» представляет собой силикатный гидрозоль, идентичный по составу растворенной глине. При более высоких концентрациях в растворе содержатся в растворенном состоянии также и соли; при более низких концентрациях наблюдается избыток кремнезема. При концентрациях кислоты 20% и выше основание переходит в раствор и гидрозоль не образуется.

Выше предела таких низких концентраций щелочи, как 0,002—0,005 N (0,02—0,05%) карбоната натрия, раствор представляет собой в основном силикатно-щелочной гидрозоль, причем из глины удаляется только кремнезем. При концентрациях щелочи ниже критических пределов в растворе исчезают карбонаты.

В случае монтмориллонитовых глин критическая концентрация анионов приблизительно равна 0,1 моля на литр, в то время как критическая концентрация катионов (Na^+) составляет 0,001 моля на литр. В пределах данной концентрации кислоты анионы могут рассматриваться как компоненты, в основном действующие, как кремневая кислота по отношению к основаниям, содержащимся в глинах. В пределах данной концентрации щелочи щелочь в растворе является компонентом, действующим по отношению к кремнезему наравне с основаниями, находящимися в глинах.

Вообще выше определенного минимума концентраций кислоты вытесняют из глинистых минералов щелочные и щелочноземельные металлы, железо и глинозем, а щелочи растворяют кремнезем. Опубликовано большое количество справочного материала относительно растворимости глинистых минералов в кислотах, так как кислотнo-глинистые реакции, как упоминалось раньше, имеют очень большое практическое значение. Сравнительно мало имеется в литературе данных относительно растворимости глинистых минералов в щелочах.

Растворимость глинистых минералов в кислотах. Растворимость глинистых минералов в кислотах колеблется в зависимости от природы кислоты, ее концентрации, соотношения количеств кислоты и глины, температуры и продолжительности обработки. Различные типы глинистых минералов и даже отдельные представители некоторых типов обладают различной растворимостью. Например, монтмориллонит, богатый магнием, растворим лучше, чем его аналог, обогащенный глиноземом; последний, в свою очередь, менее растворим, чем железистый член этой группы. Растворимость глинистых минералов, обладающих различной степенью окристаллизованности, таких, как каолинит, повышается с уменьшением степени окристаллизованности. С уменьшением частиц растворяемого вещества растворимость увеличивается. Обжиг глинистых минералов изменяет характер их растворимости и их относительную растворимость.

Паск и Дэвиес [2] (табл. 37), взяв для опыта 0,5 г глины, высушенной при 130°, и прокипятив ее около 30 мин. в 30 см³ 20-процентного раствора серной кислоты, нашли, что в каолините растворилось только 3% всего глинозема, а в аноксите — 9%. Галлуазит при тех же условиях дает от 50 до 90% растворенного глинозема. Иллит растворим слабо: в одном из образцов только 11% глинозема перешло в раствор. Растворимость минералов группы монтмориллонита колеблется от незначительной до сравнительно высокой — от 33 до 87% общего количества глинозема. Сепиолит-аттапульгитовые глины, вероятно, имеют тот же характер растворимости, что и монтмориллонитовые минералы.

При той же концентрации кислоты и том же соотношении глины и кислоты, но в условиях кипячения под давлением и при температуре 155° растворимость всех глинистых минералов возрастает (табл. 37). Глинозем галлуазита при этих условиях растворяется полностью, в монтмориллоните растворяется от 85 до 93% общего количества глинозема. Даже такие относительно нерастворимые глинистые минералы, как каолинит и иллит, теряют большую часть своего глинозема (70—87%).

При тех же условиях выделения, но после прокаливания глинистых минералов при 800° растворяется весь или почти весь гли-

Т а б л и ц а 37

Извлечение глинозема из различных глинистых минералов путем обработки серной кислотой, по Паску и Дэвису [2]

Глинистый минерал	Количество извлеченного глинозема по отношению ко всему присутствующему глинозему, %		
	глина, высушенная при 130° ¹	глина, обожженная при 800°	глина, подвергнутая давлению при 155°, ²
Каолинит	3	100	70
Аноксит	9	95	
Галлуазит	63	100	98
	50	96	
	90		
	78	100	100
Иллит	11	52	87
Монтмориллонит .	87	28	85
	33	19	93
Мусковит	17	29	

¹ Данные получены в результате кипячения 0,2 г образца в 35 см³ 20-процентного раствора серной кислоты в течение 1 часа.

² Глина высушена при 130°, затем 0,5 г образца обработаны в 35 см³ 20-процентном растворе серной кислоты при соответствующем давлении в течение 1 часа.

нозем каолинита, аноксита и галлуазита, в то время как растворимость иллита повышается лишь незначительно, а монтмориллонита даже понижается (табл. 37). Объяснение такого различия в растворимости состоит в том, что при такой температуре решетки каолинита и галлуазита, вероятно, разрушаются или, по крайней мере, в значительной степени нарушаются, причем никаких новых высокотемпературных фаз еще не образуется. Решетки иллитов и монтмориллонитов не разрушаются, а лишь незначительно изменяются, поэтому растворимость глинозема изменяется, но не настолько, чтобы он полностью вытеснился в раствор. При нагревании каолинита до более высоких температур (975°) образуются новые кристаллические фазы, в связи с чем растворимость глинозема падает. Аналогично этому при нагревании других глинистых минералов до такой температуры (975°) образуются новые высокотемпературные фазы, которые непосредственно влияют на растворимость в кислоте. Для некоторых глинистых минералов, таких, как монтмориллониты, высокотемпературные фазы (см.

стр. 261) колеблются в значительных пределах в зависимости от замещений в первоначальной решетке монтмориллонита, что вызывает соответствующие изменения растворимости в кислоте.

Сравнение данных, полученных Тибо [3], Паском и Дэвисом [2], показывает большое несоответствие результатов, полученных при различных условиях обработки. Обрабатывая в течение 2 час. глину, высушенную при 105—108° в 50-процентном растворе соляной кислоты при температуре от 80 до 85°, Тибо обнаружил, что катионная растворимость биотита равна 100%, мусковита — от 5 до 32%, каолинита — 10%, галлуазита — от 6 до 15% и монтмориллонита — 62%. Обрабатывая те же, но совершенно высушенные минералы серной кислотой одной концентрации, Тибо установил полную катионную растворимость всех выше перечисленных минералов при данных условиях. Тибо [3] указывает на следующую закономерность: растворимость глинистых минералов в серной кислоте выше, чем в соляной; каолинит и галлуазит растворяются в соляной кислоте хуже, чем трехслойные глинистые минералы; биотит проявляет в этом отношении некоторую аномалию, растворяясь одинаково в обеих кислотах.

Растворимость глинистых минералов в других кислотах недостаточно изучена. Однако исследование анионного обмена указывает на значительную растворимость, особенно в кислотах с анионами, по размерам и конфигурации приближающимися к компонентам решеток глинистых минералов. Так, некоторые сравнительно слабые кислоты могут сильно действовать на определенные глинистые минералы. Мюррей [4] показал, например, что при определенных условиях фосфорная кислота влияет на каолинитовую решетку в большей степени, чем серная кислота.

Вольф [5] сообщает некоторые интересные данные относительно влияния кислоты различной концентрации на растворимость. При обработке 10 г каолинита из Зейтлица в течение 2 час. он нашел, что 0,02 N раствор соляной кислоты растворяет 3,1 мг глинозема в 100 см³ кислоты; в том же количестве 0,5 N раствора кислоты растворяется 53,5 мг глинозема, а в 5 N растворе соляной кислоты растворяется 124,4 мг глинозема.

Природа кислотных реакций. При действии кислоты на монтмориллонитовые и, возможно, иллитовые и сепиолит-аттапульгитовые глинистые минералы щелочные и щелочноземельные металлы вытесняются относительно быстрее, чем алюминий и железо, причем железо вытесняется быстрее, чем алюминий. Гофманн и Энделл [6], Глизер [7] и Меринг [8] показали, что необходимо вытеснить от 75 до 85% всего глинозема, чтобы разрушить решетку монтмориллонита. Взаимодействие с кислотой начинается с краев частиц. В относительно разбавленных щелочных

растворах растворимость кремнезема, оставшегося вокруг краев частиц, увеличивается вследствие действия кислот.

В случае глинозема оказывается, что его вытеснение происходит ступенчато: сначала он переходит из октаэдрических положений в обменные и уже после этого полностью растворяется. Если образец высушен прежде, чем весь глинозем удален, часть глинозема, повидимому, вновь возвращается из обменных положений в октаэдрические.

Бриндли и Юэл [9] недавно показали, что для хлорита (пеннин) глинозем в октаэдрической координации растворим в соляной кислоте в большей степени, чем тот же глинозем в тетраэдрической координации. Эти авторы не считают возможным использовать относительную растворимость для общего определения октаэдрических и тетраэдрических положений алюминия в глинистых минералах.

Мюррей [4] показал, что при одинаковых условиях обработки состав сульфатного или фосфатного соединения, получающегося в результате обработки серной или фосфорной кислотой, почти одинаков для всех каолинитов и галлуазита независимо от колебаний в степени окристаллизованности. Однако были и некоторые различия, которые заставили его предположить, что структурные особенности родственных глинистых минералов оказывают влияние на состав получающихся продуктов реакции.

Разложение при помощи электродиализа. Многочисленные исследователи указывали, что электродиализ некоторых глинистых минералов может вызвать их разложение. Так, Келли [10] показал, что по мере того, как катионы замещаются ионами водорода, глинозем перемещается с октаэдрических положений в обменные, а Гофманн и Гиз [11] утверждают, что вообще незамещаемые катионы удаляются из решетки раньше, чем замещаемые вытесняются ионами водорода.

Количество удаленных незамещаемых катионов во время электродиализа зависит от характера глинистого минерала. Монтмориллонитовые минералы, богатые магнием, оказываются в этом отношении наиболее чувствительными. Наттинг [12] показал, что весь магний может быть удален из гекторита путем электродиализа с полным разрушением структуры последнего. По мнению Колдуэлла и Маршалла [13], те же результаты могут быть получены и для сапонита. Другие монтмориллониты также чувствительны к такого рода изменениям, однако в меньшей степени, чем сапонит и гекторит. Монтмориллониты, обогащенные железом, более чувствительны, чем монтмориллониты, богатые глиноземом.

Сепнолит-аттапульгит, вермикулит, хлорит и некоторые биотитовые слюды подвержены полному разложению электродиализом.

Рой [14] нашел, что биотит теряет заметную часть своих катионов при электродиализе в течение нескольких часов и от 80 до 90% катионов при электродиализе в течение 28 дней, однако без полного разрушения структуры. В течение того же времени мусковитовые и флогопитовые слюды теряют лишь незначительную часть железа и щелочей и почти не теряют глинозема. Известно, что каолинит довольно плохо поддается электродиализу; для галлуазита аналогичные сведения отсутствуют.

Электродиализ часто используется для приготовления водородных глин при исследовании катионного обмена, а также для изучения физических свойств глин, обладающих характерными обменными катионами. Вероятность разложения различных глинистых минералов при электродиализе заставляет использовать этот метод с осторожностью. Многие исследования, основанные на этом методе, не представляют ценности, так как глинистые минералы изменяются в процессе электродиализа, а катионная структура оказывается не такой, какой ее предполагали, по той причине, что замещаемый глинозем с большим трудом переходит из решетки в обменное положение.

Выделение катионов из глинистых минералов нейтральными солями. Мукрье и его сотрудники [15, 16] показали, что Al^{+3} и Fe^{+3} могут быть удалены из глин повторной обработкой их хлористым барием. Они определили количество H^+ , Al^{+3} и Fe^{+3} после выщелачивания глинистых минералов хлористым барием. До этого глинистые минералы подвергались обработке в 0,02 N растворе HCl. После каждого выщелачивания хлористым барием глинистые минералы вновь обрабатывались кислотой. Мукрье и его сотрудники нашли, что некоторое количество Al^{+3} и Fe^{+3} продолжает удаляться из решетки монтмориллонита в течение, по крайней мере, 8 циклов обработки кислотой и выщелачивания, а что касается каолинита, то эффект был замечен только после первого выщелачивания. Вытеснение Al^{+3} и Fe^{+3} из монтмориллонита сопровождается уменьшением скорости катионного обмена, а в случае каолинита скорость почти не изменяется. В работе Мукерджи показана высокая чувствительность глинистых минералов к их химической обработке.

Рациональный анализ. Весьма часто, особенно при промышленном использовании глин, как, например, в керамической промышленности, желательно иметь простой и быстрый метод определения состава, а также и свойств глин. До использования рентгеновского анализа, дифференциального термического анализа и усовершенствованных оптических методов при исследовании глинистых минералов, примерно до 1930 г., единственными пригодными методами были химические методы, основанные на раз-

личной стойкости различных глинистых веществ при их химической обработке. Тогда же появились так называемые «рациональные методы анализа», основанные на различной растворимости глинистых веществ в кислотах. Эти методы широко применялись, например, в керамической промышленности для контроля качества сырья.

Большинство методов рационального анализа было основано на различии в растворимости глинистых компонентов в горячих концентрированных серной и соляной кислотах. Часть глины, растворяющейся в соляной кислоте, часто называлась аллофантоном, или аллофановой глиной, а часть, нерастворимая в соляной кислоте и растворимая в серной, называлась каолинтоном, или каолиновой глиной. Большую часть аллофантона составляет монтмориллонитовая глина вместе с другими компонентами, растворимыми в соляной кислоте, так как она состоит из зерен исключительно малого размера. Каолинтон состоит, главным образом, из каолинитовых и иллитовых компонентов. Этот метод часто применялся для определения и количественной оценки содержания калия, на основании чего мог быть установлен слюдястый компонент. Подобным же образом в ряде случаев количественное содержание кремнезема использовалось для установления содержания кварца. Разнообразные методы рационального анализа, которые когда-либо употреблялись, собраны в работе Х. Гаркорта и Х. Д. Гаркорта [17].

Вашингтон [18] и Корренс [19] указывали на большую неопределенность, возникающую при использовании методов рационального анализа вследствие исключительно широких пределов, в которых колеблется растворимость глинистых компонентов в зависимости от колебаний в размерах их частиц. Начиная с 1930 г. в связи с развитием других аналитических методов рациональный анализ потерял в основном свое значение. Необходимо заметить, однако, что методы рационального анализа могут быть вполне пригодны для специфических ограниченных целей, если их использовать с осторожностью и только для ограниченного числа глин. Так, при промышленном использовании определенных сортов глин можно провести ряд химических испытаний, при помощи которых будут быстро и просто определены известные отклонения в используемом материале.

Растворимость глинистых минералов в щелочах. Исключая исследования Наттинга [1], изучением глинистых минералов в щелочах занимались очень мало. Наттинг особенно тщательно изучал растворимость монтмориллонита и аттапульгита в разбавленных растворах углекислого натрия. Результаты его наблюдений для монтмориллонита, приведенные в табл. 38 и на

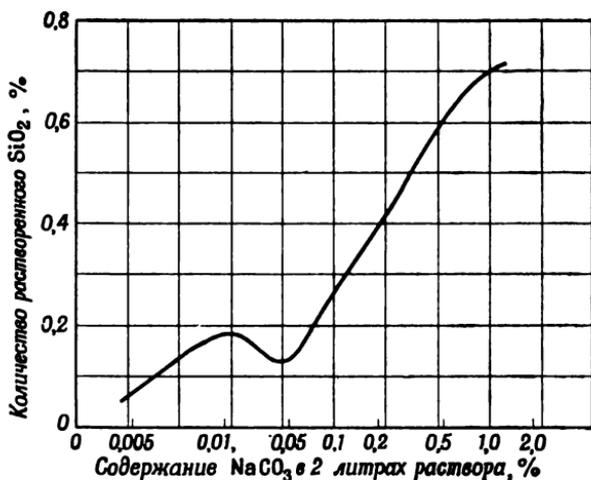
Таблица 38

**Растворение кремнезема монтмориллонита (бентонит, Вайоминг)
в растворе карбоната натрия, по Наттингу [1]**

Na_2CO_3 , ‰	0,0	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0
SiO_2 в растворе г/л	0,064	0,067	1,132	0,178	0,133	0,260	0,397	0,598	0,700

¹ После обработки 48 г глины в 2 л раствора в течение 48 час. при 90°.

фиг. 112, указывают на то, что для этого глинистого минерала количество кремнезема, переходящего в раствор, увеличивается с увеличением концентрации углекислого натрия примерно до 0,025%. При дальнейшем увеличении концентрации растворимость уменьшается до минимума примерно при концентрации



Фиг. 112. Растворимость кремнезема монтмориллонита (бентонит, Вайоминг) в растворах карбоната натрия (по Наттингу [1]).

в 0,05%, а затем быстро растет до 70 г/л 1-процентного раствора углекислого натрия. Согласно исследованиям Наттинга, только кремнезем растворяется в щелочи при 0,05% концентрации углекислого натрия. Автор указывает, что в сильно разбавленных щелочных растворах степень растворимости кремнезема монтмориллонита велика; при достаточно долгой обработке, вероятно, весь кремнезем переходит в раствор.

Дополнительные данные относительно удаления кремнезема из монтмориллонита при обработке раствором углекислого натрия даны в табл. 39; они сравниваются с данными для аттапульгита. Результаты, полученные для этих двух глинистых минералов, очень сходны, за исключением того, что относительное количество растворенного кремнезема меньше для аттапульгита.

Таблица 39

Количество миллиграммов кремнезема, извлеченное из 1 г глины различными количествами воды, содержащими 1 г карбоната натрия, по Наттингу [1]

Вода, л	Монтмориллонит (бентонит, Вайоминг)	Аттапульгит (Квинси, Флорида)
10	169	32
5	481	253
2	215	192
1	104	79
0,5	70	87
0,2	86	30
0,1	100	59

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Общие положения.

Атомы, сгруппированные в молекулы, не находятся в покое, а постоянно испытывают колебательные движения. Такие колебания вызы-

вают периодическое смещение атомов относительно друг друга, обуславливая одновременное изменение межатомных расстояний. Частоты этих колебаний находятся в пределах от 10^{13} до 10^{14} колебаний в 1 сек., что соответствует по своему порядку и величине частоте колебаний инфракрасного излучения. Колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента, вызывают поглощение излучений инфракрасной области электромагнитного спектра. Отдельным группам атомов может быть присущ ряд различных видов колебаний, каждый из которых обладает характерной частотой и, как правило, не зависит от других видов.

Если молекулы какого-либо вещества, колебания которых сопровождаются изменением дипольного момента, подвергнуты облучению последовательной серией монохроматического инфракрасного излучения, то волны с частотами, соответствующими частотам внутримолекулярных колебаний, могут быть частично или полностью поглощены. Если процент излучения, поглощенного веществом, не соответствует длине падающей волны (или ее частоте), то полученный график может быть рассмотрен как результат внутримолекулярных колебаний. В связи с этим полученный график будет отвечать данному материалу и может быть использован при его определении. Кроме того, пользуясь им, можно получить данные о структуре и о характере внутримолекулярной связи.

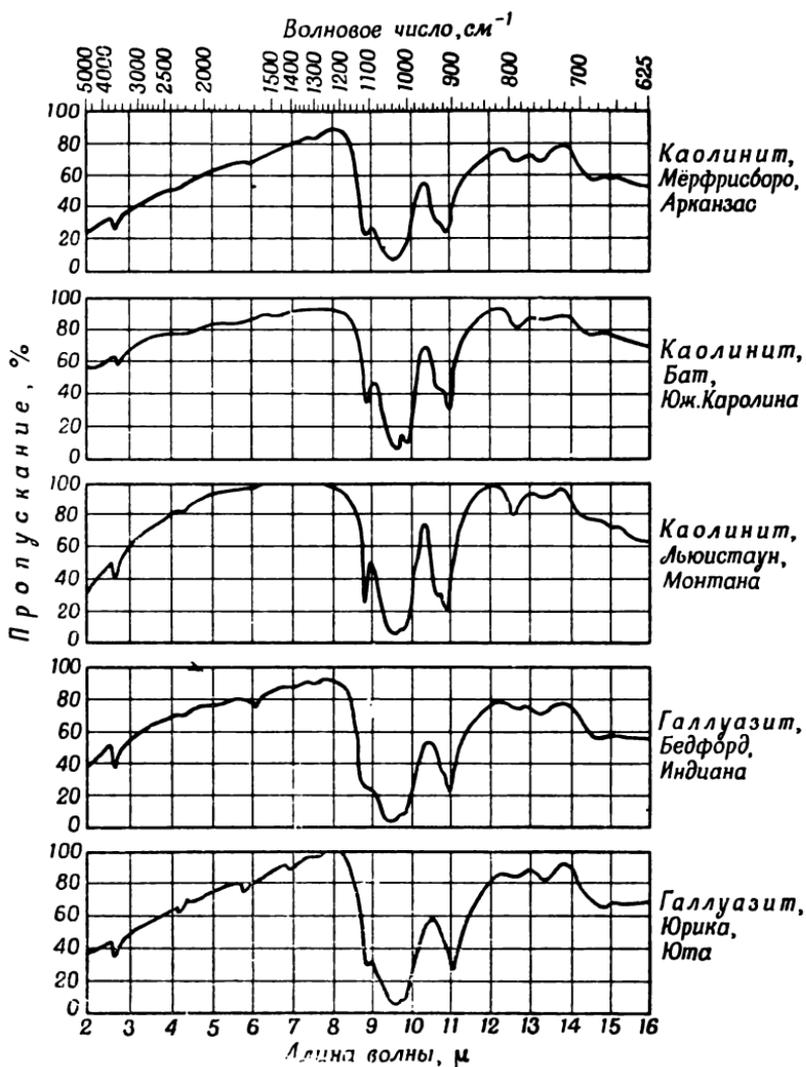
Поглощение инфракрасных лучей широко и успешно использовалось при изучении органических соединений. Возможность использования этого метода в минералогии, и особенно при исследовании глинистых минералов, изучена еще недостаточно полно. Подробное освещение вопроса об инфракрасном поглощении можно найти в книге Барнса и др. [20]; применение этой методики в минералогии глин излагается впервые в работах Кёллера и Пикетта [21, 22], а также Керра с сотрудниками [23]. Предлагаемые ниже данные в основном заимствованы из этих работ.

Область инфракрасных лучей, используемых при изучении поглощения, лежит по частоте в пределах от 4000 до 400 см^{-1} и от 2,5 до 25 μ по длине волны. При исследовании глинистых минералов используются длины волн от 2 до 15 μ , так как в этих пределах возникает характеристический спектр. Длину волны принято выражать в микронах, частоту — в числе волн или в см^{-1} ($\frac{1}{\text{см}}$). Эти соотношения имеют следующее выражение:

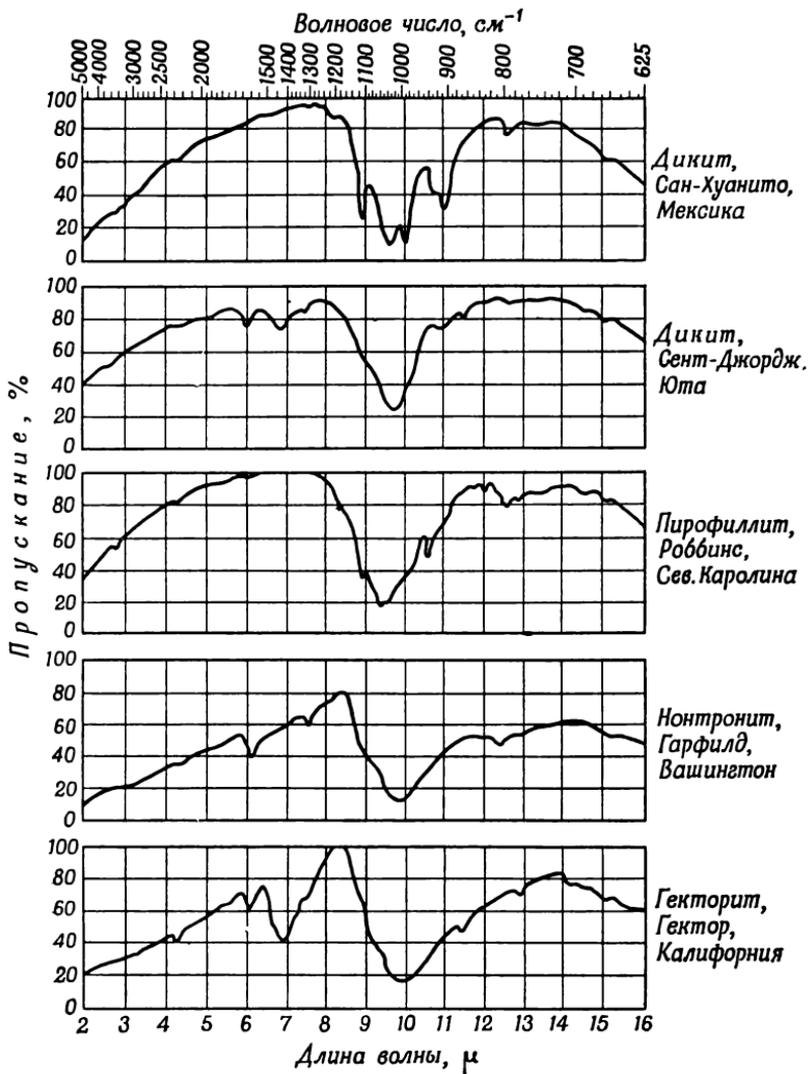
$$1\mu = 10^{-4} \text{ см} \quad \text{или} \quad \frac{10^{-4}}{1 \text{ см}^{-1}}.$$

Инфракрасное поглощение в порошкообразных материалах не может быть измерено с необходимой точностью, если не свести до минимума рассеивание и отражение лучей от мельчайших частиц. Было показано, что использование частиц, не превышающих по размерам наименьшую длину волны применяемого поглощения, т. е. около 2 μ , позволяет пренебречь этими факторами и в общем улучшает результаты. При первоначальном исследовании глина помещалась в масляную среду (найол), что усложняло картину вследствие добавления к спектру глины собственного спектра масла. В настоящее время осуществлены методы установки образца без применения среды.

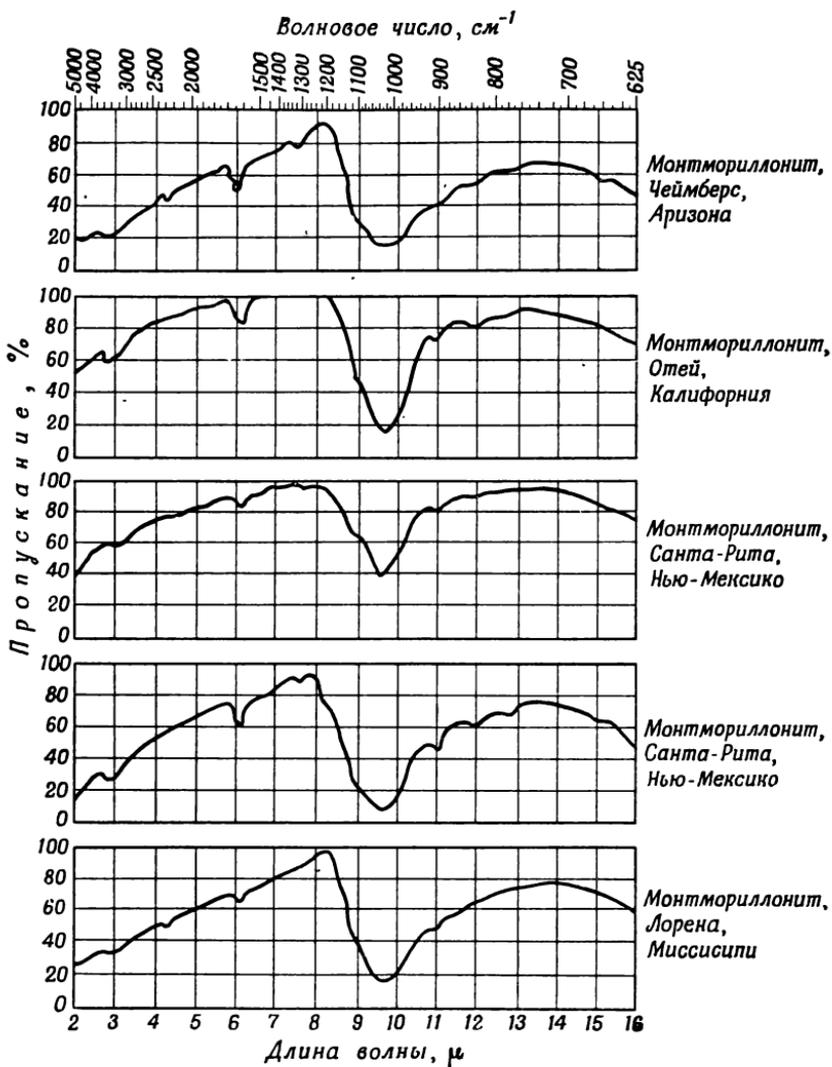
Данные для глинистых минералов. Керр с сотрудниками (Адлер и др. [23]) помещают в своей работе спектры поглощения инфракрасных лучей, полученные различными исследователями в различных лабораториях на одних и тех же образцах глинистых минералов. Кривые, полученные различными исследователями для одних и тех же образцов, обладают одинаковыми общими характеристиками, но в значительной степени отличаются друг от друга в отношении деталей. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы выяснить, какие из этих мелких черт рассматриваемых кривых существенны и какие ложны и обусловлены особенностями используемой методики. На фиг. 113—116 и в табл. 40 представлены данные по поглощению инфракрасных лучей для различных типов глин. Эти данные взяты из работы Ханта, одного из соавторов цитированной выше сводки,



Ф и г. 113. Кривые инфракрасного поглощения для каолинитов и галлуазитов (по Ханту; см. Адлер и др. [23]).



Фиг. 114. Кривые инфракрасного поглощения для диккита, пирофиллита, нонтронита и гекторита (по Ханту; см. Адлер и др. [23]).



Фиг. 115. Кривые инфракрасного поглощения для монтмориллонита (по Ханту; см. Адлер и др. [23]).

Данные по инфракрасной абсорбции глинистых минералов, по Ханту; см. Адлер и др. [23]

Глинистый минерал	Число образцов	Положение центров полос ¹													
		пределы длин волн, μ													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Каолинит	9	2,73М 3663				6,0н ⁵ 1665 6,1н ² 1640	7,55н ² 1325	8,93с 1120	0,05с 1036 9,90с 1010	10,68с 936 10,95с 913		12,50М 800 12,65М 790	13,3н 750	14,5н 690	
	2	2,73М 3663 2,83М 3534				6,1н 1640	7,55н 1325	8,15М 1227 8,93с 1120	9,1с ³ 1100 9,65с 1036 9,95с 1035	10,68с 936 10,95с 913		12,55М 797	13,3М 750	14,5н 690	
Галлуазит	3	2,73М 3663 2,7 до 3705			5,9н ⁴ 1695	6,0н 1665 6,1н 1640	7,0н 1430 7,55н 1325	8,90с 1124	9,65с 1036 9,9с 1010	10,95с 913		12,5н 800	13,3н 750	14,6н 685	
	9	2,8 до 3570	3,2М 3125	—	—	6,15М ⁵ 1626	7,55н ⁵ 1325	8,95М 1117	9,6с 1040	10,95М 913	11,4М ⁶ 875 11,85М 8439	12,75н 784			

Иллит	2	2,8 до 3570	3,1М 3225		6,0Н 1665 6,1Н 1640	7,0Н 1430 7,55Н 1325	8,95М 1117	9,7с 1030	10,95М 913	12,05М 830	13,3Н 750	14,4Н 695
Нонгронит	1	2,8 до 3570	3,1М 3225		6,1М 1640	7,55Н 1325		9,0М 1110 9,8с 1020	10,95М 913	12,25М 816 12,8М 780	13,3Н 750	
Аттапальгит	2	2,8 до 3570	3,2М 3125		6,0М 1665 6,15М 1626	7,55Н 1325		8,4Н 1190 8,9М 1125	10,15с 985	11,0М 910		
Пирофиллит	1	2,73М 3663							10,55Н 948 10,95М 913	11,52Н 868 11,97Н 835	12,3Н 760	14,4Н 695
				5,3Н 1885				8,3М 1205 8,6М 1165 8,90с 1124	9,32с 1073 9,50с 1053 9,9с 1010			

¹ Рольные числа (в $с.м^{-1}$) даны под соответствующими значениями длин волн в микронах.

² Только в 2 из 9 образцов каолинита.

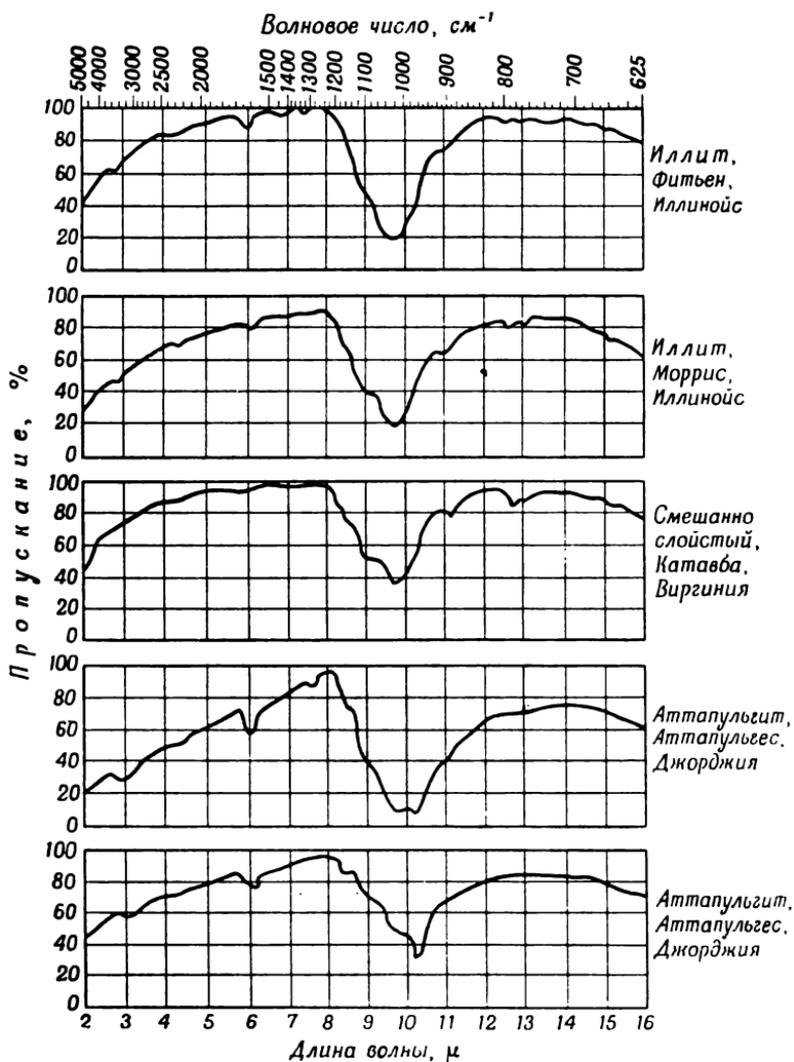
³ В одном из 2 образцов диккита.

⁴ В одном из 3 образцов галлуазита.

⁵ В 6 из 9 образцов монтмориллонита.

⁶ В 4 из 9 образцов монтмориллонита.

Относительные интенсивности полос поглощения показаны буквами: с — менее 25%, пропускания при плотности пленки 0,6 мг/см²; М — в пределах между 25 и 75%, пропускания при плотности пленки 0,6 мг/см²; Н — более 75%, пропускания при плотности пленки 0,6 мг/см².



Фиг. 116. Кривые инфракрасного поглощения для иллитов, смешанно-слоистых минералов и аттапульгитов (по Ханту; см. Адлер и др. [23]).

опубликованной Американским нефтяным институтом [23]; они иллюстрируют общие характеристики спектра поглощения для различных глинистых минералов.

Бусвелл и Дуденбостел [24] показали, что поглощение при длине волны в $2,75 \mu$ соответствует несвязанному ОН и что связанный ОН обуславливает поглощение при $2,7—3,5 \mu$ и при $6,15—7,55 \mu$. Полагают, что поглощение примерно при $6,1 \mu$, наблюдавшееся в некоторых глинистых минералах, обусловлено адсорбированной водой, а поглощение примерно при 9μ — связью Si — O. Октаэдрические алюминиевые слои, возможно, отвечают поглощению примерно при 10μ . Причины поглощения многих серий лучей, наблюдавшегося в глинистых минералах, не установлены. Например, не удалось связать причины колебаний в спектре в пределах монтмориллонитовой группы с колебаниями в составе и структуре этих минералов.

ПЛОЩАДЬ ПОВЕРХНОСТИ

Для определения площади поверхности глинистых минералов пробовали применять различные методы. Результаты, заслуживающие наибольшего доверия, были получены методом, разработанным Брунауером, Эмметтом и Теллером [25, 26], который основан на адсорбции молекул простых веществ, таких как азот, при температурах, близких к точке их кипения. В книге Брунауера [27] дается общая теория физической адсорбции и методы измерения площади поверхности. Эмметт, Брунауер и Лав [28] и Маковер, Шоу и Александер [29] впервые применили этот метод при исследовании почв и глинистых минералов.

Разумеется, удельная поверхность не является характерным свойством для отдельного глинистого минерала, так как она колеблется в зависимости от разделения по размеру частиц, облика частиц и присутствия трещин и пор в образце. Данные, заимствованные у Нельсона и Хендрикса [30], которые представлены в табл. 41, имеют целью дать порядок величин для значений площади поверхности некоторых глинистых минералов. Низкое значение площади поверхности, полученное для монтмориллонита, интересно с точки зрения характеристик тонкозернистости и разбухания решетки этого минерала и для монтмориллонита означает, что большая часть потенциальной поверхности монтмориллонита недоступна для азота или других газов, используемых при определении. Теоретическая удельная поверхность для монтмориллонита при дисперсности почти до размеров элементарных ячеек этого минерала равна $8 \cdot 10^6 \text{ см}^2/\text{г}$.

Данные табл. 41 показывают, что при обезвоживании каолинита и иллита площадь поверхности сокращается лишь на небольшую величину.

Таблица 41

Удельная поверхность некоторых глинистых минералов, по Нельсону и Хендриксу [30]

Минерал	Температура, °С	Потеря в весе, %	Удельная поверхность, м ² /г
Каолинит, — 0,3μ	30	15,5
	200	0,2	15,3
	500	12,7	18,1
	700	14,3	16,5
	900	14,6	1,5
Иллит, — 0,3μ . .	30	97,1
	200	0,4	92,2
	500	5,8	91,6
	700	7,7	80,4
Монтмориллонит	30	15,5
Галлуазит	30	43,2

Нагревание производилось до температур, выше которых дальнейшей потери в весе не происходило

Недавно Хендрикс и Дайел [31] использовали для определения площади поверхности адсорбцию этиленгликоля. Это органическое вещество адсорбируется на обеих внешних поверхностях, а внутренние поверхности доступны лишь при разбухании. Сочетание методов Бранауера, Эмметта и Теллера с методом Хендрикса и Дайела дает возможность получить величину как внешней поверхности, так и внутренней поверхности разбухания.

ПЛОТНОСТЬ

Определение плотности глинистых минералов должно производиться на агрегатах, состоящих из тонких частиц. Измерение в большой степени затрудняется вследствие неполного проникновения используемой жидкости в поры агрегатной массы, а также вследствие возможных физических и химических изменений во время измерения; эти изменения происходят благодаря адсорбции жидкости или реакции обмена между жидкостью и глинистым минералом. Особенно трудно измерять плотность глинистых минералов в их естественном состоянии с адсорбированной водой, которая в некоторых глинистых минералах, таких, как монтмориллониты и галлуазит ($4\text{H}_2\text{O}$), является составной частью структуры. Для этих глинистых минералов можно определить

плотность обезвоженного материала, но полученная величина не отражает плотности минерала в естественном состоянии.

Для таких глинистых минералов, как монтмориллонит, иллит и др., в которых встречаются изоморфные замещения, плотность изменяется от одного образца к другому. Для них плотность указывается не в виде одной определенной величины, а в виде интервала величин.

Каолинит. Согласно Грюнеру [32], теоретическая плотность каолинита, вычисленная на основе его структуры, равняется 2,609. Величины, приводимые в литературе, колеблются от 2,60 до 2,68; в учебниках по минералогии часто дается величина 2,63. Для каолинита плотность является вполне определенной величиной, так как адсорбционная способность его низка, а изоморфные замещения в общем отсутствуют.

Галлуазит. Для полностью очищенного материала, который, возможно, был близок к форме с $2\text{H}_2\text{O}$, Маковер с сотрудниками [29] приводят величины плотности, равные 2,55 и 2,56. Гидратированная форма минерала ($4\text{H}_2\text{O}$), очевидно, должна обладать более низкой плотностью; вообще для галлуазитов в литературе [33] приводятся значения плотности, достигающие 2,0—2,2.

Иллит. Дэна [34] приводит значения плотности для мусковита от 2,76 до 3,0 и для биотита — от 2,7 до 3,1. Следует ожидать, что плотность иллита лежит в этих пределах, но возможно, что ее величина ближе к нижнему пределу вследствие недостатка внутрислойных ионов, а также незначительного замещения этих ионов гидроксилами. Де Вит и Аренс [35] недавно привели для иллита, содержащего 0,0% адсорбированной воды, значения плотности от 2,642 до 2,688. Они определили для двух образцов иллита величины убывания плотности по мере адсорбции ими воды при увеличении относительной влажности (табл. 42). При этом следует ожидать определенных изменений плотности, но значительные ее изменения, возможно, будут указывать на наличие в иллите переслаивающихся монтмориллонитовых или вермикулитовых слоев.

Монтмориллонит. Маковер с сотрудниками [29] приводят для монтмориллонита с низким содержанием железа значение плотности 2,53, а для монтмориллонита с несколько более высоким содержанием железа (3,6%) — 2,74. Де Вит и Аренс [35] приводят значение 2,348; Колдуэлл и Маршалл [13] приводят для нонтронита значения плотности от 2,2 до 2,7 и для сапонита — от 2,24 до 2,30. Эти величины отвечают в значительной степени

Таблица 42

Данные определения плотности глинистых минералов по адсорбции воды при различных значениях относительной влажности, по Де Виту и Аренсу [35]

Минерал	Относительная влажность	Содержание влаги по отношению к высушенному в печи остатку, %	Плотность
Монтмориллонит (тиксотрон)	0,0	2,348
	0,00	2,608
	0,25	11,6	2,199
	0,50	16,6	2,134
	0,75	28,4	2,001
	1,00	46,0	1,772
Иллит (Голландия)	0,0	2,649
	0,0	2,660
	0,25	3,0	2,579
	0,50	4,85	2,504
	0,75	6,9	2,422
	1,00	18,8	2,128
Иллит (макуакетские сланцы, Иллинойс)	0,0	2,642
	0,0	2,688
	0,25	8,3	2,409
	0,50	12,0	2,310
	0,75	24,8	2,02
	1,00	76,0	1,48
Каолинит Брокэйда	0,0	2,667
	0,0	2,682
	0,75	0,4	2,663
	0,50	0,8	2,651
	0,75	0,9	2,642
	1,06	6,5	2,427

обезвоженному материалу; отсюда можно сделать вывод, что плотность таких монтмориллонитов колеблется в пределах от 2,2 до примерно 2,7. Возможно, что величина 2,7 слишком занижена для вполне чистого члена этого ряда с наибольшим содержанием железа. Данные табл. 42, по Де Виту и Аренсу, показывают значительные изменения плотности минерала в зависимости от увеличения количества адсорбированной воды, поскольку измерения производились по мере увеличения относительной влажности.

Вермикулит. Точные данные о плотности вермикулита как глинистого минерала отсутствуют, но следует ожидать, что высушенный в термостате вермикулит должен обладать плотностью порядка плотности биотитовой слюды. Природный материал, очевидно, обладает более низкой плотностью, чем биотитовая слюда, в связи с его гидратационными свойствами; как и в случае монтмориллонита, плотность вермикулита должна уменьшаться с увеличением количества адсорбированной воды. Минимальное значение плотности для вермикулита должно быть меньше, чем для монтмориллонита, так как для вермикулита количество адсорбированной воды ограничено.

Хлорит. Для минералов группы хлорита Дэна [34] приводит значения плотности от 2,6 до 2,96. Полагают, что хлориты как глинистые минералы должны обладать плотностью, колеблющейся в тех же пределах. Подобно иллитам, хлориты, возможно, обладают плотностью, лежащей в нижней части пределов плотности, характерной для мусковита и биотита. Весьма низкие адсорбционные свойства этого минерала по отношению к воде означают, что плотность высушенного на воздухе материала очень мало отличается от плотности природного материала, и изменения, наблюдаемые при различных значениях относительной влажности, будут незначительны.

Аттапульгит-сепиолит-палыгорскит. Кайер [36] приводит для сепиолита величину плотности 2,08, а для двух образцов палыгорскита — 2,29 и 2,36. Эти значения указывают на возможные пределы в колебании плотности для минералов этой группы, но для более детального выявления значений плотности этих минералов необходимы дополнительные данные.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nutting P. G., The action of some aqueous solutions on clays of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv., Prof. Pap. 197F*, 219—235 (1943).
2. Pask J. A., Davies B., Thermal analysis of clays and acid extraction of alumina from clays, *U. S. Bur. Mines Tech. Pap. 664*, 56—78 (1945).
3. Thiebaut J. L., *Sédiments argilo-calcaires du bassin de Paris*, Nancy, France, 1925.
4. Murray H., The structure of kaolinite and its relation to acid treatment, Ph. D. thesis, Univ. of Illinois, 1951.
5. Wolf L., Zur Chemie des Kaolins, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 14, 393—403 (1933).
6. Hofmann U., Endell K., Mitteilung über die Aktivierung der rohen Bleicherde, *Angew. Chem.*, 48, 187—192 (1935).

7. Glaeser R., Effect of acid treatment on the base-exchange capacity of montmorillonite, *Compt. rend.*, **222**, 1241—1242 (1946).
8. Mering J., Reactions of montmorillonite, *Bull. Soc. Chim. France*, 218—223 (1949).
9. Brindley G., Youell R. F., A chemical determination of tetrahedral and octahedral aluminum ions in a silicate, *Acta Cryst.*, **4**, 495—496 (1951).
10. Kelley W. P., The agronomic importance of calcium, *Soil Sci.*, **40**, 103—109 (1935).
11. Hofmann U., Giese K., Ueber den Kationenaustausch an Tonmineralien, *Kolloid-Z.*, **87**, 21—36 (1939).
12. Nutting P. G., A study of the association of magnesia with silica in a pure magnesium clay, *J. Wash. Acad. Sci.*, **30**, 233—237 (1940).
13. Caldwell O. G., Marshall C. E., A study of some chemical and physical properties of the clay minerals nontronite, attapulgite and saponite, *Coll. Agr. Univ. Missouri Research Bull.* 354 (1942).
14. Roy R., Decomposition and resynthesis of the micas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **32**, 202—210 (1949).
15. Mukherjee J. N., Chatterjee B., Baverjee B. N., Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{+++} from hydrogen clay by neutral salts, *J. Colloid Sci.*, **2**, 247—256 (1947).
16. Mukherjee J. N., Chatterjee B., Roy A., Liberation of H^+ , Al^{+++} and Fe^{+++} from pure clay minerals on repeated soil treatment and desaturation, *J. Colloid Sci.*, **3**, 437—446 (1948).
17. Harkort H., Harkort H. J., A rapid rational analysis, *Sprechsaal*, **65**, 705—707, 723—726, 739—741 (1942).
18. Washington H. S., The calculation of the «Rational Analysis» of clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1**, 405—421 (1918).
19. Correns C. W., Ueber die Bestandteile der Tone, *Z. Deut. Geol. Ges.*, **85**, 706—711 (1933).
20. Barnes R. B., Gore R. C., Liddell U., Williams V. Z., Infrared spectroscopy, Reinhold, New York, 1944.
21. Keller W. D., Pickett E. E., Absorption of infrared radiation by powdered silica minerals, *Am. Min.*, **34**, 855—868 (1949).
22. Keller W. D., Pickett E. E., Absorption of infrared radiations by clay minerals, *Am. J. Sci.*, **248**, 264—273 (1950).
23. Adler H., Bray E. E., Stevens N. P., Hunt J. M., Keller W. D., Pickett E. E., Kerr P. F., Infrared spectra of reference clay minerals Rept. 8, *Am. Petroleum Inst. Project 49*, Columbia Univ., New York (1950).
24. Buswell A. M., Dudenbostel B. F., Spectroscopic studies of base exchange materials, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2554—2558 (1941).
25. Brunauer S., Emmett P. H., The use of low temperature van der waals adsorption isotherms in determining the surface area of various adsorbents, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2682—2689 (1937).

26. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309—319, (1938).
27. Brunauer S., The adsorption of gases and vapours, Princeton Univ. Press, Princeton, New York, 1943.
28. Emmett P. H., Brunauer S., Love K. S., The measurement of surface area of soils and soil colloids by the use of low temperature van der waals Adsorption, *Soil Sci.*, **45**, 57—65 (1938).
29. Makower B., Shaw T. M., Alexander L. T., The specific surface and density of some soils and their colloids, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **2**, 101—109 (1937).
30. Nelson R. A., Hendricks S. B., Specific surface of some clay minerals, soils and soil colloids, *Soil Sci.*, **56**, 285—296 (1944).
31. Hendricks S. B., Dyal R. S., Surface measurement by ethylene glycol retention of clays and its application to potassium fixation, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 71—72 (1950).
32. Gruner J. W., Densities and structural relationships of kaolinites and anauxites, *Am. Min.*, **22**, 855—860 (1938).
33. Bosazza V. L., The specific gravity of clays, *S. African J. Sci.*, **36**, 155—157 (1939).
34. Dana E. S., Textbook of mineralogy, W. E. Ford, ed., Wiley, New York, 1921.
35. DeWit C. P., Arens P. L., Moisture content and density of some clay minerals and some remarks on the hydration pattern of clay, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 59—62 (1950).
36. Caillere S., Henin S., Meriaux S., Xylotile, a fibrous variety of sepiolite, *Compt. rend.*, **227**, 855—856 (1948).

Дополнительная литература

Растворимость глинистых минералов

- Bujor D. J., Electron microscope studies of the formation of montmorillonite from decomposed biotite, *Neues Jahrb. Min. Geol. A.*, 25—28 (1943).
- Granger A., Rational analyses. *Céramique*, **30**, 56—58 (1927).
- Kallauner O., Matejka J., Rational analyses of Kaolinitic clays, *Czechoslov. Ceram. Soc.*, **69**, 68—70 (1928).
- Nagelschmidt G., Röntgenographische Untersuchungen an Tonen, *Z. Krist.*, **87**, 120—146 (1934).
- Nutting P. G., Solution and dispersion of minerals in water, *J. Wash. Acad. Sci.*, **22**, 261—267 (1932).
- Tammann G., Grevemeyer C. F., Ueber die Gemenge von Nontronit und Quartz von St. Andreasberg Tone, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **135**, 197—200 (1924).
- Wilson H., *Ceramics — clay technology*, McGraw-Hill, New York, 1927.
- Залмазон Е. С., Шнишова Е. С., Метод выделения коллоидной фракции из карбонатных гли и илов, *Изв. АН СССР, серия геологических наук*, 145—149 (1950).

Инфракрасные спектры абсорбции

- Buswell A. M., Krebs K., Rodebush W. H., Infrared studies, III, Absorption band of hydrogels between 2,5 and 3,5 microns, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2603—2605 (1937).
- Drummond D. G., Infrared absorption of quartz, *Nature*, **130**, 928—929 (1932).
- Williams V. Z., Infrared instrumentation and techniques, *Rev. Sci. Instruments*, **19**, 135—178 (1948).

Площадь поверхности

- Emmett P. H., The measurement of the surface areas of finely divided or porous solids by low temperature adsorption isotherms, *Advances in Colloid Sci.*, **1**, 1—36 (1941).
- Longuet-Escard J., The effect of progressive dehydration on the area of the surface of montmorillonite, *J. Chim. Phys.*, **47**, 113—117 (1950).
- McAuliffe C. D., Hall N. S., Dean L. A., Hendricks S. B., Exchange reactions between phosphates and soils: hydroxylic surfaces of soil minerals, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **12**, 119—123 (1948).
- Ritter H. L., Erich L. C., Pore size distribution in porous materials, *Anal. Chem.*, **20**, 665—670 (1948).
- Schofield R. K., Calculation of surface area of clays from measurements of negative adsorption, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)*, **48**, 207—213 (1949).
- Spiel S., Effect of adsorbed electrolytes on properties of monodisperse clay-water systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 33—38 (1940).
- Teichner S., Measurement of specific surfaces of certain clays, *Compt. rend.*, **231**, 1063—1064 (1950).

Плотность

- Baver L. D., Soil physics, Wiley, New York, 1940.
- Relston O. C., Stern A. G., Report of non metallic division, *U. S. Bur. Mines Rept. Invest. 3599* (1941).

ГЛАВА 13

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

СИНТЕЗ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Введение. По синтезу глинистых минералов, образованных при повышенных температурах и давлениях из окислов и гидроокислов и из различных минералов, в частности из полевых шпатов в присутствии кислот и щелочей, имеются довольно детальные исследования. Проводились также исследования по синтезу глинистых минералов, образованных при обычных температурах и давлениях, но объем этих работ недостаточен для общих заключений. В настоящей главе рассматриваются только те исследования, которые проливают свет на происхождение и распространение глинистых минералов в природе.

Определение кристаллических фаз, образовавшихся при синтезе, часто бывает весьма затруднительным вследствие весьма малых размеров их частиц, слабой окристаллизованности и загрязнения их значительными количествами не вступившего в реакцию или неизменившегося вещества. Обычно единственным надежным методом определения новых фаз является метод диффракции рентгеновских лучей. Определения, произведенные в годы, предшествовавшие развитию методов, основанных на диффракции рентгеновских лучей, а также в годы, когда еще не были собраны отвечающие требованиям эталонные диффракционные данные для чистых глинистых минералов, часто весьма сомнительны. Даже применение рентгеновских диффракционных методов при определении глинистых минералов не всегда дает достаточно надежные результаты. Так, например, в ряде случаев проверка при помощи электронного микроскопа позволяла установить, что материал, определявшийся ранее как каолинит, в действительности является галлаузитом.

Синтезы из смесей окислов и гидроокислов при повышенных температурах и давлениях. Сведения, касающиеся данного вопроса, являются в значительной мере результатом работ Нолля [1—4], который опубликовал ряд классических статей о синтезе многих глинистых минералов.

В табл. 43 приведены продукты реакций, полученные Ноллем для системы $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при температурах между 250 и 500° с переменными количествами окиси алюминия и окиси

кремния; напорная бомба при этом содержала какой-то постоянный процент воды. В опытах применялись гель окиси кремния и гель окиси алюминия; последний быстро кристаллизовался в байерит и бёмит, если гель перед производством опыта выдерживался. В большинстве случаев окись алюминия применялась в виде смеси бёмита и байерита. Когда оба они применялись отдельно, в результатах наблюдалось различие лишь в скорости реакции: бёмит реагировал быстрее. Скорость охлаждения и степень заполнения сосуда если и имели какое-либо влияние на характер продукта, то незначительное.

Таблица 43

Продукты реакций в системе $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, по Ноллю [4]

Температура, °С; давление, атм (цифры в скобках)	Молекулярное отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ (H_2O постоянна)					
	1 : 0	> 1 : 2	1 : 2	1 : 4	< 1 : 4	0 : 1
500 (530—540)	Корунд		Пирофиллит + ?			SiO ₂ (аморфный)
400 (300)			Пирофиллит + бёмит + каолинит ?	Пирофиллит	Пирофиллит + SiO ₂ (аморфный)	
350 (168)	Бёмит	Каолинит + + бёмит				
300 (87)			Каолинит	Каолинит	Каолинит + + SiO ₂ (аморфный)	
250 (41)						

Данные табл. 43 показывают, что при отсутствии окиси кремния бёмит образуется при температурах до 400°, а при 500° образуется корунд. По данным Роя и Осборна [5], при очень низких температурах образуется гидраргиллит, переходящий в бёмит около 120°. Байерит представляет собой метастабильную фазу, образующуюся при быстрой кристаллизации гидрата окиси алюминия из растворов алюмината натрия. Кроме того, по данным этих авторов, при определенных условиях повышенного давления и при температуре выше 280° моногидратной фазой будет диа-

спор, а не бёмит. Рой и Осборн показали, что γ -глинозем (метастабильная фаза) наблюдается при переходе от бёмита к корунду (α -глинозем).

Данные Нолля показывают, что при молекулярных отношениях $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ больше 1 : 2 и при температурах до 400° образуются каолинит и бёмит, а при 500° возникает фаза, которая не может быть отождествлена ни с одной ранее известной фазой. Если отношение 1 : 2, то при температурах до 350° образуется только каолинит; выше этой температуры, до 400° , образуются каолинит, пиррофиллит и бёмит, а при 500° каолинит и бёмит исчезают и единственными присутствующими компонентами являются пиррофиллит и «неотождествимая» фаза. При отношении 1 : 4 единственной кристаллической фазой при температурах до 350° является каолинит, а при 400 и 500° — пиррофиллит. При молекулярных отношениях окиси алюминия к окиси кремния меньше 1 : 4 результаты синтеза те же, что и при отношении, точно равном 1 : 4, если не учитывать, что при всех температурах присутствует аморфная окись кремния. В условиях опытов Нолля при отсутствии алюминия кристаллической фазы окиси кремния совсем не образуется. Нолль отмечает, что скорость реакции сильно меняется в зависимости от температуры; например, каолинит образовался при температуре 300° за 1 час, тогда как при 200° его образование заняло 111 час.

Из работы Роя и Осборна [5]¹, повидимому, можно сделать вывод, что при очень низких температурах и давлениях результирующей фазой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ может быть скорее галлуазит ($2\text{H}_2\text{O}$), чем каолинит. Галлуазит ($4\text{H}_2\text{O}$), повидимому, еще не синтезирован.

Табл. 44, составленная по данным Нолля [4], показывает продукты реакции, полученные в системе $(\text{CaMg})\text{O—}(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ при нагревании до 300 и 400° в течение 8—24 час. В каждом из этих случаев сосуд был заполнен водой на 0,35% и было создано давление в 87 атм при 300° и в 300 атм при 400° . Если к смеси состава $\text{Al}_2\text{O}_3 : 4\text{SiO}_2$ добавляют щелочи или щелочные земли, то образуется во все возрастающих количествах монтмориллонит за счет каолинита. Концентрация около 0,2 г-мол $(\text{CaMg})\text{O}$ или $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{O}$ на 1 г-мол окиси алюминия при отношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 4$, — повидимому, оптимальная для образования монтмориллонита. При более высоких концентрациях с MgO в качестве щелочной земли образование монтмориллонита еще наблюдается. При более высоких концентрациях с Na_2O образуется анальцит, а при умеренно высоких концентрациях с K_2O — мусковит. Нолль не

¹ Более поздняя работа этих авторов по изучению системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$ опубликована в *Am. Min.*, 39, № 11/12, 853—885 (1954). — *Прим. ред.*

Таблица 44

Продукты реакции в системе $(CaMg)O-(K_2Na_2)O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, по Ноллю [4]

Температура, °C, и окисел	Раствор	$(CaMg)O-(K_2Na_2)O-Al_2O_3-SiO_2$ (H_2O постоянна)			
		< 0,2 : 1 : 4	0,2 : 1 : 4	0,37 : 1 : 2	1 : 1 : 4
300 MgO	Щелочной	Каолинит (>) Монтмориллонит (<)	Монтмориллонит	Монтмориллонит
300 CaO	Щелочной	Каолинит (>) Монтмориллонит (<)	Монтмориллонит	?
300 Na ₂ O	Щелочной	Каолинит (>) Монтмориллонит (<)	Монтмориллонит (+ каолинит)	Анальцим
300	Щелочной	Каолинит (>) Монтмориллонит (<)	Монтмориллонит (+ каолинит)	Слюда	Калиевый полевой шпат ¹ + ?
K ₂ O	Кислый	Каолинит	Каолинит	Каолинит	Каолинит
400	Щелочной	Слюда	
K ₂ O	Кислый	Пирофиллит + + бёмит и каолинит	

¹ В чистом виде при $Al_2O_3 : 6SiO_2$.

смог определить продукт реакции с CaO при более высоких концентрациях.

Если концентрация K₂O очень высока и отношение $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 4$, образуется калиевый полевой шпат. При очень высоких концентрациях MgO с тем же отношением $Al_2O_3 : SiO_2$, по данным Нолля, а также Стресса и Гофманна [6], вместо монтмориллонита образуется тальк, а затем серпентин плюс каолинит или пирофиллит. При температуре выше 400° образующейся фазой является скорее пирофиллит, чем монтмориллонит.

Все приведенные результаты относятся к щелочным системам. Нолль показал, что в кислотных системах с K₂O образуется ско-

рее каолинит, чем слюда. Согласно другим данным, каолинит, вероятно, является фазой, образующейся в кислой среде, содержащей любую из щелочей или щелочных земель при 300°. Грюнер [7] подтверждает образование каолинита при 300° с K_2O в кислой среде даже в присутствии значительного избытка калия. Однако Грюнер показал, что при 400° в кислой среде в присутствии калия образуется мусковит и что при этой температуре при избытке KCl каолинит превращается в мусковит.

Эвелл и Инслей [8] опубликовали статью об образовании нонтронита из смеси геля окиси кремния и окиси железа при нагревании до 350° в течение 6 дней под давлением 167 атм.

Синтезы из смесей кристаллических минералов и химических реагентов при повышенных температурах и давлениях. Значительное число работ посвящено вопросу об изменении измельченного полевого шпата, подвергнутого действию повышенных температур и давлений в присутствии кислот и других реагентов. К сожалению, эти работы касаются почти исключительно полевых шпатов.

По данным Грюнера [9], каолинит, пирофиллит, мусковит и бёмит являются фазами, образование которых возможно, когда микроклин и альбит подвергаются воздействию высоких температур и давлений в присутствии гидроокиси алюминия, окиси кремния и хлористого калия в кислотных условиях. В опытах Грюнера факторами, определяющими, какие именно минералы образовались из полевых шпатов, были концентрация ионов калия и отношение $Al_2O_3 : SiO_2$ в данной системе. Каолинит образуется из полевых шпатов; он стоек ниже приблизительно 350° независимо от концентрации ионов калия при условии, что отношение $Al : Si$ около 1 : 1. Это значит, что в системе должен быть добавочный легко извлекаемый алюминий. Если дополнительного алюминия нет, то вместо каолинита ниже 350° образуется пирофиллит.

В температурных пределах от 350 до 530° при условии низкой концентрации ионов калия (не на много больше того количества, которое кислота может удалить из калиевых полевых шпатов) из полевых шпатов получается пирофиллит. При этих условиях для образования бёмита требуется большее количество алюминия, чем для образования пирофиллита.

Если концентрация ионов калия и натрия была высокой, но добавочного алюминия в системе не имелось, полевые шпаты оставались неизменными. Никакого определенно калиевого полевого шпата в условиях этих опытов синтезировано не было. При добавлении к полевому шпату окиси алюминия, окиси кремния и хлористого калия синтезируются мусковит и пирофиллит, полевого шпата не образуется.

Мусковит легко получался из полевого шпата в интервале температур от 350° до 525° (наиболее высокая температура опыта), при условии, если калий и алюминий были в достаточной концентрации.

Шварц и Трагезер [10] установили, что ортоклаз и анортит в присутствии 0,5N HCl дали в качестве продукта изменения каолинит при температурах ниже 400°, пирофиллит и бёмит при температурах от 400 до 550° и корунд — при температуре около 600°.

Беджер и Элли [11] получили каолинит при нагревании калиевого полевого шпата до 225° в течение 24 час. в присутствии 5-процентной плавиковой кислоты. Эти авторы не обнаружили никакой реакции при нагревании того же полевого шпата в присутствии угольной кислоты в течение 156 час. до 60° и при давлении 1800 фунт/(дюйм)².

Образование вторичных силикатных соединений из твердых фаз, таких, как полевой шпат и гидроокись алюминия, описанными опытами выяснено недостаточно. Шварц и Трагезер [10] считают, что гидролиз исходного минерала является, в сущности, полным и что новые нерастворимые соединения представляют собой продукты реакции гидролизованых компонентов. По мнению Грюнера [9], степень ионизации, особенно в отношении групп SiO₄, в таких системах должна быть очень малой. Яндер и Вурер [12] считают, что имеет место лишь частичный гидролиз исходного минерала с образованием определенного аморфного промежуточного продукта. Различные исследователи высказывались в пользу структурного превращения первичных минералов во вторичные с лишь очень слабым гидролизом. Шварц и Трагезер [10] указывают, что каолинит может образоваться при одинаковых условиях из различных исходных минералов (например, из полевых шпатов, лейцита); следовательно, даже если это изменение в значительной степени носит характер структурного преобразования, не требуется какой-то особой первоначальной структуры.

Синтезы из смесей окислов и гидроокислов при обычных температурах и давлениях. По вопросу об образовании глинистых минералов из составляющих их окислов при обычных температурах и давлениях проведено всего лишь несколько исследований. Имеющиеся данные скудны, а в некоторых случаях не очень надежны.

Седлецкий [13] смешивал силикат натрия с алюминатом натрия и затем производил выщелачивание при помощи N-раствора MgCl₂ до тех пор, пока pH раствора не стало равным 5,6. После дальнейшего промывания, имевшего целью удаление всего свободного хлорида, гель хранился в закрытом сосуде при темпера-

туре лаборатории в течение 4 лет; в конце этого срока диффракция рентгеновских лучей обнаружила присутствие продукта, сходного с монтмориллонитом.

Кайер и Энен [14] опубликовали статью о синтезе глинистых минералов путем электролиза раствора окиси кремния или смеси растворов окиси кремния и окиси алюминия. В качестве катода применялась платина; были испытаны различные аноды — из алюминия, железа, никеля и магния. Результат реакции зависел от применявшегося анода; например, при магниевом аноде образовался минерал, сходный с антигоритом, а при алюминиевом аноде, повидимому, образовывался каолинит.

По данным Стресса и Гофманна [6], гели силиката магния, полученные путем совместного кипячения растворов $MgCl_2$ и гидроокиси кремния, образовывали глинисто-минеральные структуры, если эти гели кипятились далее с гидроокисью калия, гидроокисью кальция или гидроокисью натрия. Во всех случаях структуры были сходны со структурами монтмориллонита; однако при очень высокой концентрации гидроокиси калия образовывалась слюдистая структура.

Тейчнер и Перну [15] указывают, что некоторые катализаторы для процесса Фишера часто приготавливаются путем пропитывания кизельгура никелем; при пропитывании окиси кремния катализатор образует структуру, сходную со структурой монтмориллонита. Частично опубликованные данные [16] указывают, что почти все глинистые минералы синтезируются при замещении алюминия никелем. Однако условия, при которых были произведены синтезы, не указаны.

Превращения глинистых минералов при обычных температурах и давлениях. Многие исследователи, в том числе Кайер и Энен [17], Фольк [18], Алешин [19] и Баршад [20], показали, что из монтмориллонита образуется вещество, в основном сходное с иллитом, когда все обменные положения заняты ионами калия. Полученное вещество, тщательно высушенное при температуре около 110° , не увеличивается в объеме даже при обработке полярной органической жидкостью и имеет в основном сходные с иллитом характеристики при диффракции рентгеновских лучей. Подобные результаты получены в тех же условиях при обработке монтмориллонита NH_4 . Вермикулит реагирует с K^+ и NH_4^+ так же, как и монтмориллонит.

Кайнер и Энен [21] и Баршад [20] показали также, что обработка монтмориллонита или вермикулита в определенных условиях раствором, содержащим Mg^{++} (все обменные положения должны быть заняты ионами магния), дает продукт, который не увеличивается в объеме и имеет те же характеристики диффракции рентгеновских лучей, что и хлорит. Точные эксперименталь-

ные условия процесса обработки, необходимые для получения хлорита, а не монтмориллонита с обменными ионами Mg^{++} , неизвестны.

Кайер и Энен [22] сообщают об образовании в лабораторных условиях каолинита из монтмориллонита. Каолинит был получен путем обработки монтмориллонита 20-процентным $CaCl_2$, 0,5-процентным Na_3AlO_3 и 10-процентным $Al(NO_3)_3$ в течение 3—4 дней и последующего осаждения с HCl или NH_4OH .

Общие выводы о синтезе. Имеющиеся данные экспериментальных исследований по синтезу глинистых минералов позволяют вывести некоторые общие заключения относительно условий, благоприятных для образования глинистых минералов. При низких температурах и давлениях кислая среда, повидимому, благоприятствует образованию минерала каолинитового типа, тогда как щелочная среда благоприятствует образованию монтмориллонита или слюды в том случае, если в качестве щелочного металла присутствует калий и если его концентрация превышает определенный уровень. По данным Нолля, минимальная концентрация K_2O , необходимая для образования слюды, — от 0,2 до 0,37 г-мол на 1 г-мол Al_2O_3 . Присутствие магния особенно благоприятствует образованию монтмориллонита.

При температурах, несколько превышающих 350° , и при умеренных давлениях вместо каолинита образуется пирофиллит, который при избытке Al_2O_3 переходит в бёмит. При более высоких температурах и давлениях развиваются другие фазы окиси алюминия. Общие выводы, касающиеся условий синтеза в кислой и щелочной средах при более высоких температурах, не всегда остаются в силе. Так, слюда может образоваться в кислой среде, а каолинит или пирофиллит могут образоваться в присутствии избытка K_2O в зависимости от температуры, количества K_2O и отношения $Al_2O_3 : SiO_2$.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Введение. Уже давно было установлено, что глинистые продукты изменения, образовавшиеся гидротермальным путем, часто в виде ореола окружают металлоносные отложения. Они возникают в результате воздействия горячих источников и гейзеров, а размер измененного участка колеблется в широких пределах. Например, в Бьютте, Монтана [23], ширина 3 м является обычной для периферийного участка рудного тела, тогда как в зоне интенсивной минерализации ширина такого участка может достигать 30 или более метров. В трещинных жилах зона изменения расположена параллельно стенкам трещин и имеет сравнительно однородную ширину, меняясь в соответствии с размерами жилы.

Если жилы расположены близко друг к другу, ореолы изменения могут исчезнуть, как это наблюдается в центральной зоне в Бьютте и в порфириновых медных отложениях.

Бэтман [24] указывает, что в эпitherмальных жилах зона изменения обычно бывает узкой и изменения могут быть едва заметными, тогда как в мезотермальных жилах ореол обширный и изменения интенсивны. Продукты изменения, связанные с гипотермальными отложениями, обычно не носят аргиллитового характера; вторичные продукты, связанные с другими типами металлоносных рудных тел, как правило, содержат мало глинистых минералов или практически совсем не содержат их. Описание продуктов гидротермального изменения, произведенные до развития современных рентгеновских, термических и оптических методов исследования глинистых минералов, имеют небольшое значение. Например, гидротермальный галлуазит в Юрике, штат Юта, принимался ранее за тальк. К сожалению, даже в последние годы некоторые исследователи рудных отложений, не представляя всей сложности определения глинистых минералов, опубликовали определения, основанные на недостаточных аналитических данных. Исследование продуктов изменения, связанных со многими рудными телами, усложняется тем, что отличить гипогенные продукты от супергенных бывает весьма затруднительно. Во многих случаях более позднее, супергенное изменение налагается на более раннее, гипогенное и один и тот же глинистый минерал может быть образован при обоих процессах. Например, каолинит в некоторых случаях может образоваться как гипогенный и как супергенный продукт путем изменения некоторых других глинистых минералов.

За последние годы было признано, что продукты изменения боковых пород имеют, возможно, экономическое значение, так как весьма вероятно существенная связь между типом изменения и характером минерализации. Поэтому многие исследователи занимались и занимаются изучением этой проблемы, но многие данные все еще не опубликованы и обсуждение этой темы еще не достигло той стадии, когда можно сделать широкие обобщения.

Типы глинистых минералов в гидротермальных отложениях.

Имеются достоверные данные о наличии в гидротермальных образованиях различных глинистых минералов, за исключением, возможно, аттапульгит-пальгорскита и вермикулита. Были отмечены различные каолиновые минералы, включая аноксит, диккит и накрит, а также различные минералы группы монтмориллонита, такие, как нонтронит и богатые магнием члены. Белая слюда, обнаруженная в ореолах изменения, часто описывается как серицит и, несомненно, имеет сходство с иллитом. Бейделлит, который часто отмечался, особенно в более ранней литературе,

является, вероятно, смесью [25] глинистых минералов. Отмечаются также галлуазит и аллофан, хотя эти определения не всегда надежны, так как некоторые из них основаны лишь на оптических измерениях. При помощи диффракции рентгеновских лучей можно обнаружить, что оптически изотропный и, следовательно, аморфный аллофан является в действительности в значительной степени кристаллическим, но чрезвычайно мелкозернистым, состоящим из агрегатов случайно ориентированных частиц.

В некоторых случаях образования, состоящие из гидротермальных глинистых минералов, имеют значительные размеры (порядка 30 м в диаметре) и состоят в основном из одного глинистого минерала. Примером может служить корншиский каолин, гидротермальное происхождение которого теперь хорошо установлено (после того, как были найдены каолиновые образования, покрытые силлями и не достигающие поверхности). Другим примером является мономинеральный галлуазитовый массив в Юрике, Юта. Так называемый бентонит с острова Понца, Италия, может служить примером огромной массы почти чистого монтмориллонита, образовавшегося вследствие изменения эруптивной изверженной породы.

Во многих, может быть в большинстве, случаях, продукты гидротермального изменения представляют смесь нескольких глинистых минералов. Ассоциация бывает часто столь тесной, что определение отдельных минералов затруднительно. В гидротермальных отложениях весьма обычны образцы смешанно-слоистых глинистых минералов.

Условия образования и залегания. Во многих гидротермальных глинистых образованиях наблюдается зональное распределение глинистых минералов. Часто в них мы находим внутренний ореол серицита (термин «серицит» будет применяться для обозначения продукта изменения белой слюды, так как точная связь серицита с иллитом пока не установлена), промежуточную зону каолинита и наружную зону монтмориллонита и хлорита, причем хлорит бывает наиболее обильным в наружной кайме. Переходы между зонами постепенные. В некоторых других образованиях продукты изменения, повидимому, являются скорее наложенными друг на друга, чем зональными, как если бы они образовались в несколько весьма различных стадий.

В соответствии с кажущимся различием в условиях залегания глинистых продуктов изменения были выдвинуты две гипотезы их образования. На основании классического исследования изменений вмещающих пород в районе Бьютта, Монтана, Сэйлс и Майер [23] пришли к выводу, что эти изменения являются, в сущности, сингенетичными с рудоотложением и что различные

минеральные зоны в окружающей породе можно рассматривать как реакционные каемки, отвечающие уменьшающейся активности сильного раствора, отлагавшего рудные минералы. Различные минералогические и химические реакции в боковой породе не зависят, по их мнению, от изменений в самом гидротермальном растворе или от периодичности его действия, а объясняются непрерывным изменением физико-химических условий в боковой породе вмещающей жилы.

Вторая гипотеза высказывается в работах Ловеринга [26], Керра [27], Шварца [28] и других исследователей [29]. Эти авторы описывали изменения боковых пород отложений, образовавшихся ступенчато. Они выделяют растворы, появляющиеся в различные стадии, которые разделены периодами относительной бездеятельности. В некоторых случаях продукты, образовавшиеся в течение данной стадии, обнаруживают некоторую зональность. Часто, повидимому, ранняя стадия связана с образованием хлорита и серицитовой слюды, вторая стадия — с образованием галлуазита, каолинита и монтмориллонита и поздняя стадия — с образованием серицита. Во второй стадии галлуазит и каолинит, вероятно, располагаются вблизи жилы; Ловеринг [26] обнаружил зональность в некоторых диккит-каолинит-галлуазитовых околожильных породах.

Вероятно, для объяснения тех или иных отложений применимы обе гипотезы. В настоящее время еще нет данных, которые позволили бы определить, что контролирует действие того или иного процесса. Нет также достаточных сведений для широких обобщений относительно характера зональности или последовательности отложения глинистых минералов, процесс развития которых носил, вероятно, периодический характер.

По данным Сэйлса и Майерса [23], измененная зона кварцевого монцонита в Бьютте состоит из наружной каймы, в которой роговая обманка и биотит заменены хлоритом. При продвижении в сторону жилы преобладающим продуктом изменения становится монтмориллонит, образовавшийся из плагиоклаза, и его нонтролитовая разновидность, образовавшаяся из роговой обманки. Вместе с монтмориллонитом образуется также небольшое количество аморфного вещества. Продвигаясь еще ближе к жиле, находим все более и более обильные выделения каолинита при постепенном уменьшении количества монтмориллонита. В каолиновой подзоне всегда присутствует некоторое количество монтмориллонита, и часто отмечается регенерация хлорита. В глинистой зоне изменения ортоклаз остается неизменным, если не считать слабых следов каолинизации у внутреннего края этой зоны. Глинистая зона постепенно переходит по направлению к жиле в серицитовую, состоящую только из серицита, кварца и пирита. Здесь все оставшиеся силикатные минералы изменены.

Сэйлс и Майер показали, что по мере перехода от неизменной породы к жиле содержание извести, натрия и кремнезема значительно уменьшается, а содержание окиси магния уменьшается умеренно. Они пришли к выводу, что в зоне изменения по направлению к периферии происходит непрерывное удаление составных частей, т. е. они выносятся по мере их освобождения при разложении исходных минералов. По истечении некоторого периода времени наблюдается постепенное продвижение вперед фронта изменения, поскольку вся площадь изменения становится шире; при этом сохраняется идентичность составляющих ее зон и их положение по отношению друг к другу. Например, монтмориллонитовая зона преобладала, пока миграция к периферии не вызвала истощения щелочей и щелочных земель, в результате чего устойчивой фазой стал каолинит.

По данным Сэйлса и Майерса, серицитизация и аргиллитизация являются сингенетическими процессами. Содержание калия почти постоянно на протяжении всего ореола изменения. Ортоклаз разлагается только в серицитовой зоне, в связи с чем начало серицитовой зоны совпадает с зоной разложения калиевого полевого шпата. Разложение наблюдается вблизи жилы вследствие наличия там более высоких температур и большей концентрации гидротермальных кислых вод. При разложении ортоклаза вблизи жилы высвобождается калий, необходимый для образования серицита. Обычно для образования белой слюды требуется, кроме присутствия калия, щелочная среда, но Грюнер [7] показал, что слюда может образоваться и в кислой среде при температурах, порядка 350° , и при наличии избытка калия.

Ловеринг [26] описывает изменение вмещающих пород в округе Тинтик, штат Юта, как периодический процесс. Первая стадия отвечает хлоритизации вулканических пород и доломитизации известняков, причем оба эти процесса связаны с добавлением магния. Вторая, или аргиллитовая, стадия связана с образованием глинистых минералов, отличных от хлорита. Глинистые минералы шире развиты в вулканических породах, чем в известняках; Ловерингу удалось обнаружить следующую зональность в глинистой зоне, в направлении от рудного тела к периферии: диккит — каолинит — галлуазит ($2\text{H}_2\text{O}$) — бейделлит — галлуазит ($4\text{H}_2\text{O}$). Конечная стадия изменения характеризуется интенсивной серицитизацией и окремнением.

Керр с сотрудниками [27] описал происходящие в несколько этапов гидротермальные изменения интрузивных тел в Санта-Рита, Нью-Мексико. Начальной стадией образования глинистых минералов является хлоритизация биотита и роговой обманки. Далее идет стадия «гидрослюдисто-глинистых изменений», связанная с развитием гидрослюды из биотита и хлорита и образованием серицита и каолинита из плагиоклазов. Конечная стадия

изменений связана с серицитизацией и окремнением; здесь изменяются почти все первичные силикаты. Следует отметить, что в измененных породах из Санта-Рита отсутствуют монтмориллониты.

Петерсон с сотрудниками [30] описывают три стадии околорудных гидротермальных изменений в Касл-Дом, Аризона. Наиболее ранняя стадия связана с образованием хлорита и серицита, встречающихся совместно с некоторыми неглинистыми минералами. Затем следует глинистая стадия, в которой главными составными частями являются монтмориллонит и «гидрослюда». В глинистой стадии образуется также каолинит, но он менее обилен. Конечная стадия связана с интенсивной серицитизацией и окремнением.

Шварц [28] дал сводку имеющихся данных по изменениям вмещающих пород ряда месторождений вкрапленных медных руд и показал, что характер и ореол изменения в различных рудных телах сильно меняются. В некоторых отложениях, особенно в Эджо, Аризона, по существу, совсем нет глинисто-минеральных продуктов изменения, тогда как в других, например в Моренси и Миами, Аризона, сильно развиты гипогенные глинистые минералы. Шварц показал также, что характер и относительное содержание различных глинистых минералов сильно отличаются в различных отложениях. Однако в большинстве отложений образование глинистого вещества, повидимому, заканчивается периодом интенсивной серицитизации и окремнения.

Как указывалось выше, имеющиеся данные недостаточны для выявления общих закономерностей, но они указывают на общую тенденцию к образованию вблизи жилы зоны серицита, наружной хлоритовой зоны и промежуточной зоны каолинита, галлуазита, аллофана и (или) монтмориллонита. В промежуточной зоне монтмориллонит находится в большинстве случаев в наружной части, а каолинитовые минералы — во внутренней. В некоторых случаях серицитизация, повидимому, происходит позднее, чем образование собственно глинистых минералов.

Природа гидротермальных растворов. Сведения относительно состава гидротермальных растворов скудны, но полагают, что во многих случаях такие воды вначале бывают кислыми и несут хлор, серу, углекислый газ и (или) кремнезем. Когда происходит реакция с первичной породой, состав растворов должен меняться, и в случае силикатных пород растворы в результате таких реакций становятся щелочными. Вероятно, щелочные составные части выносятся растворами, и щелочность растворов обычно сохраняется лишь до тех пор, пока щелочи или щелочные земли не освободятся в результате разложения исходной породы. Поэтому, когда действие кислых растворов продолжается, кислотно-щелочной фронт движется в наружном направлении по мере выноса

наружу щелочных земель и щелочей. Согласно гипотезе Сэйлса и Майерса, более позднее разложение устойчивого минерала, такого, как ортоклаз, который не изменяется, пока температура или концентрация раствора не становятся достаточно высокими, может вызвать переход к щелочным условиям.

Точно не установлено, всегда ли гидротермальные растворы вначале кислые. Например, Андреатта [31] описывает следующую последовательность отложения гидротермальных глинистых минералов: слюистый глинистый минерал — монтмориллонит — галлуазит — каолинит; он считает, что эта последовательность связана с образованием минералов из теплой воды, первоначально щелочной и богатой калием, которая стала нейтральной и, наконец, кислой при постепенном охлаждении.

Связь с исходными веществами. Если гидротермальные изменения под влиянием относительно высоких температур и концентраций интенсивны и продолжительны и затрагивают все исходные минералы и если имеет место значительное перемещение составных частей, например освобождение щелочей и щелочных земель при разложении исходных материалов, продукты изменения будут одни и те же независимо от характера исходных пород (за исключением карбонатов и кварцитов). При наличии известняков будет наблюдаться окремнение. В случае доломитовых пород может произойти также окремнение, но реакция между окисью магния и окисью кремния иногда дает глинистый минерал, богатый магнием. Таким способом, вероятно, образовались отложения монтмориллонитового минерала гекторита в Гекторе, Калифорния.

Если гидротермальное изменение незначительно, характер первичного минерала в значительной мере определяет продукты изменения. При очень слабом изменении минералы, богатые магнием, такие, как роговые обманки и биотит, стремятся измениться в хлориты. Если изменение немного интенсивнее и происходит в присутствии щелочей и щелочных земель, за исключением калия, слюды, ферромагнитные минералы и плагиоклазовые полевые шпаты дают монтмориллонит. Присутствие магния особенно благоприятствует образованию монтмориллонита. Карбонат калия, выделяющийся как из полевых шпатов, так и из первичных слюд, способствует образованию вторичных слюд, Золни [32], например, описал изменения в зонах, прилегающих к риолиту и андезиту; в первой зоне наблюдаются вторичные продукты из иллита, во второй — из монтмориллонита. В литературе имеется много ссылок на продукты изменения, состоящие из монтмориллонита, которые возникают в основных изверженных породах, что указывает на многочисленные переходы в монтмориллонит в этом типе пород.

Каолинит может образоваться из любых составных частей, если щелочи и щелочные земли удаляются с той же примерно скоростью, с какой они освобождаются из исходной породы, или если окружающая среда кислая, а температура — умеренная. Присутствие кальция в окружающей среде, повидимому, особенно замедляет образование каолинита.

Сэйлс и Майерс [23], Росс и Хендрикс [33] и др. показали, что одни глинистые минералы изменяются в другие глинистые минералы, если меняются гидротермальные условия. Эти изменения происходят в соответствии с указанными выше закономерностями.

Связь с минерализацией. Основанием для многих новейших исследований изменений боковых пород, связанных с рудными телами, послужило предположение, что корреляция типа изменения с минерализацией может быть чрезвычайно полезна при разведке. Опубликовано очень мало таких данных, но они позволяют полагать, что в некоторых случаях предположение это подтверждается.

Ловеринг [26] показал, что в Тинтике, если не была действительной поздняя стадия серицитизации и окремнения, рудные скопления не обнаруживаются. В Санта-Рита, согласно Керру и его сотрудникам [27], по крайней мере, часть минерализации относится к тому же времени, что и изменения, связанные с образованием глинистых минералов. Эти авторы указывают также, что в районе медной минерализации полевые шпаты обычно обнаруживают заметное изменение в каолинит, тогда как в области цинкового оруденения преобладающим продуктом изменения является монтмориллонит. Сэйлс и Майерс наблюдали в Бьютте тесную связь сульфидов и серицитовых продуктов изменения.

Глинистые минералы, связанные с горячими источниками, фумаролами и т. д. Горячие источники, фумаролы и т. д. дают прекрасную возможность исследовать гидротермальные изменения. Феннер [34], изучая пробы образцов из буровых скважин в районе Йеллоустона, обнаружил, что на глубинах около 30 м при щелочных растворах продуктом изменения был бейделлит. На меньших глубинах был найден каолинит; считали, что он откладывался из просачивающихся метеорных кислых вод и что кислотность этих вод образовалась в результате окисления сульфидов.

ПОЧВЫ И ВЫВЕТРИВАНИЕ

Новейшие исследования Келли, Хендрикса, Мак-Эвана, Энена, Маршалла, Джексона и многих других ученых, изучавших почвы, дали много сведений по всем разделам минералогии глин. Все эти исследования и многие другие составляют весьма обширную литературу, так что невозможно попытаться перечислить здесь

хотя бы основные наиболее важные статьи. Почвоведы первыми широко применили современные методы анализа глинистых минералов для решения многих проблем. В настоящем разделе рассматривается распределение глинистых минералов в различных типах почв и фациальные условия, ведущие к образованию отдельных глинистых минералов в процессе выветривания.

Факторы, контролирующие процессы выветривания. Трудно расположить факторы, контролирующие процессы выветривания, в порядке их значения, поскольку они связаны друг с другом и их относительное значение не всегда одинаково.

Материнские породы. Состав и строение материнских пород имеют значение при начальных стадиях выветривания, но это значение уменьшается по мере увеличения времени выветривания. При интенсивных процессах выветривания в условиях влажного климата, как, например, при образовании подзолистых и латеритных почв, влияние материнских пород сравнительно недолговечно, тогда как в условиях аридного климата, где развиты зональные почвы, влияние материнских пород наблюдается длительное время. Доказано, что почвы, содержащие каолинит, и почвы, содержащие монтмориллонит, могут развиваться из одной и той же материнской породы, но при различных климатических условиях, различной топографии местности и времени [35]. Один и тот же тип почвы с характерным для него составом глинистых минералов может образоваться после длительного периода выветривания из пород весьма различного состава и строения [36].

Наиболее важным фактором, определяющим состав материнских пород, является содержание в них щелочей и щелочных земель. Породы, совсем не содержащие щелочей, такие, например, как каолиновые глины, могут давать только каолиновые или латеритные продукты выветривания в том случае, если грунтовые воды не привнесут дополнительное количество щелочей и (или) щелочных земель. Из изверженных пород, глинистых сланцев, различных метаморфических сланцев и глинисто-карбонатных пород могут быть образованы весьма разнообразные продукты выветривания (во всяком случае, в начальных стадиях процесса выветривания), так как они содержат, кроме глинозема, кремнезема и др., еще щелочи и щелочные земли.

Климат. Существенными климатическими факторами являются температура, количество атмосферных осадков и их распределение по временам года. Разрушение минералов материнских пород быстрее всего происходит при теплом и влажном климате. Направление движения воды в зоне выветривания и интенсивность выщелачивания растворимых солей из породы зависят от количества выпадающих осадков и их сезонного распределения. Так, в постоянно сыром климате вода движется книзу, стремясь пере-

местить вниз составные части, освободившиеся при выветривании минералов материнских пород. В постоянно сухом или в сезонном климате с длительными сухими периодами вода может двигаться главным образом вверх и продукты выветривания не будут удаляться из зоны выветривания. Климат определяет количество и характер растительности, а также количество и характер органических продуктов изменения, образующихся при разложении органического вещества. Во влажном прохладном климате обильный органический материал разлагается медленно, образуя много активных органических кислот и других соединений, реагирующих с материнской породой, в то время как в жарком влажном климате с сезонным выпадением осадков органический материал быстро разрушается вследствие окисления. Таким образом, при различных типах климата будут развиваться и различные органические продукты, процесс выветривания которых будет также носить различный характер.

Топография. От топографических условий зависит существование в данной местности вертикального движения воды в породах, подверженных выветриванию. Это движение особенно активно в районах с относительно обильными осадками, которые, покрывая низкие ровные площади, сильно насыщают влагой верхнюю толщу земли. Преобладание окислительных или восстановительных условий и глубина проникновения активных окислительных процессов частично зависят от степени насыщения почв водой. На плохо осушаемых площадях, насыщаемых водой в течение длительного периода, обычно развиты только восстановительные или слабо окислительные условия или в иных случаях образуется тонкая поверхностная зона окисления.

Топография, контролируя вертикальное движение грунтовой воды, влияет также на процессы выщелачивания. Так, в низких равнинных районах со слабым движением воды сквозь почвы выщелачивание будет сравнительно слабым.

Топография влияет также на скорость эрозии у поверхности и, следовательно, на скорость выноса продуктов выветривания и на скорость, с которой свежий первичный материал выносится ближе к поверхности земли, в наиболее активную зону почвенного изменения.

Растительность. Что касается растительности, существенными факторами, влияющими на процессы выветривания, являются ее количество и тип, а также количество и тип образующихся продуктов ее разложения. В пустынном районе, где растительность отсутствует, или в районе с длительными жаркими сухими периодами, где растительность быстро окисляется, из нее совсем не образуется или образуется мало органических кислот, участвующих в процессах выветривания. Также и в местностях, где хвойных деревьев больше, чем лиственных, будет скудное накопление

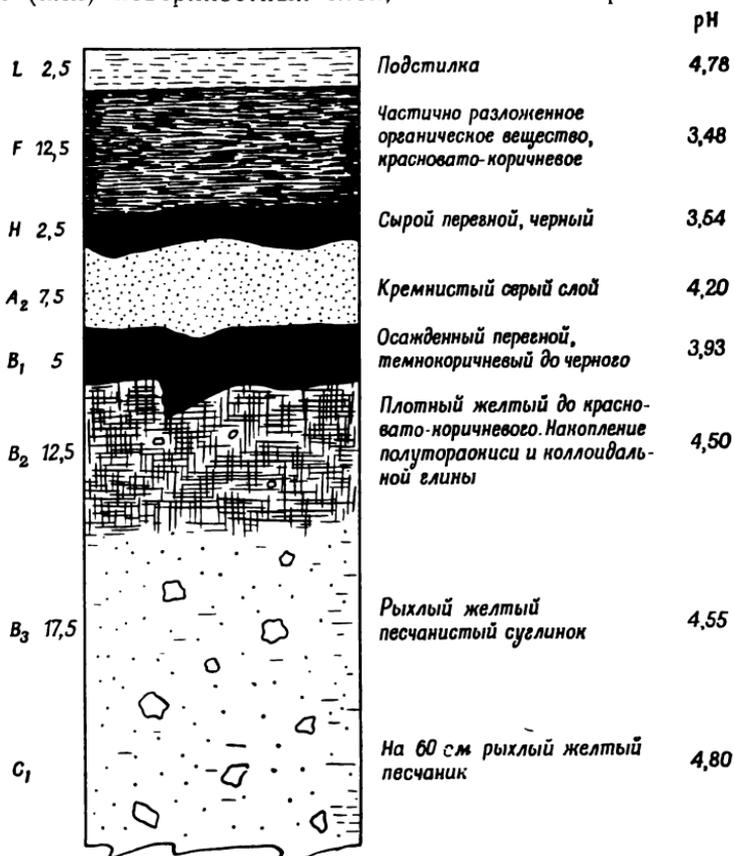
лиственной подстилки, а поэтому и скудно образование органических продуктов разложения, даже если условия благоприятствуют обильному росту растительности.

Исследования почв позволяют сделать вывод, согласно которому при прохладных влажных условиях и произрастании листовых лесов в почве образуются органические продукты разложения, оказывающие очень сильное воздействие на первичные силикатные минералы. В умеренных климатических условиях и при степном травяном покрове растительные продукты разложения иные и, по видимому, они оказывают менее сильное влияние на первичные минералы.

Время. Поскольку процессы выветривания протекают сравнительно медленно, время является существенным фактором, влияющим на образование тех или иных продуктов изменения. В начальных стадиях выветривания некоторых пород в зоне выветривания могут присутствовать щелочи и щелочные земли, вследствие чего будет развиваться определенный тип продуктов изменения. По истечении длительного промежутка времени все щелочи могут быть удалены путем выщелачивания и будет образовываться уже иной тип продуктов изменения. Поэтому продукты выветривания из данной породы могут быть совершенно различными в начальной и в более поздней стадии выветривания. Брэй [37], например, обнаружил значительные различия в минеральном составе продуктов выветривания лёсса из Иллинойса, образовавшихся в различное время. Очевидно, фактор времени имеет наибольшее значение в тех случаях, когда выветривание умеренно сильное, а первичная порода имеет состав, допускающий образование весьма различных продуктов изменения.

Разрезы почв. Процессы выветривания, в особенности там, где происходит вертикальное (книзу или кверху) движение влаги, приводят к образованию последовательных горизонтов в пределах зоны изменения. Горизонты часто имеют резкие границы и мощности от нескольких сантиметров до метров, хотя в отдельных случаях имеются почвы с горизонтами мощностью в несколько метров. Горизонты отличаются степенью разрушения первичной породы, типом и относительным количеством вторичных минеральных составных частей, распределением их по размеру частиц, характером органического вещества и (или) рН и содержанием щелочей и щелочных земель. Вертикальное движение воды вызывает перемещение составных частей почвы, обуславливая тем самым определенную последовательность различных горизонтов. На *фиг. 118* показан весьма типичный разрез подзолистого типа почв, по данным Лайонса и Бекмана [38]. Физические свойства пластичности, условия обработки земли и т. д. меняются в разрезе от горизонта к горизонту вследствие различий в составе и строении.

Почвенные горизонты обозначаются от поверхности земли книзу буквами *A, B, C, D*. Уинтерс и Симонсон [39] дали следующую характеристику почвенным горизонтам (по данным Отдела почвоведения Департамента сельского хозяйства США): горизонт *A* — слой максимального накопления органического вещества и (или) поверхностный слой, более светлоокрашенный, чем



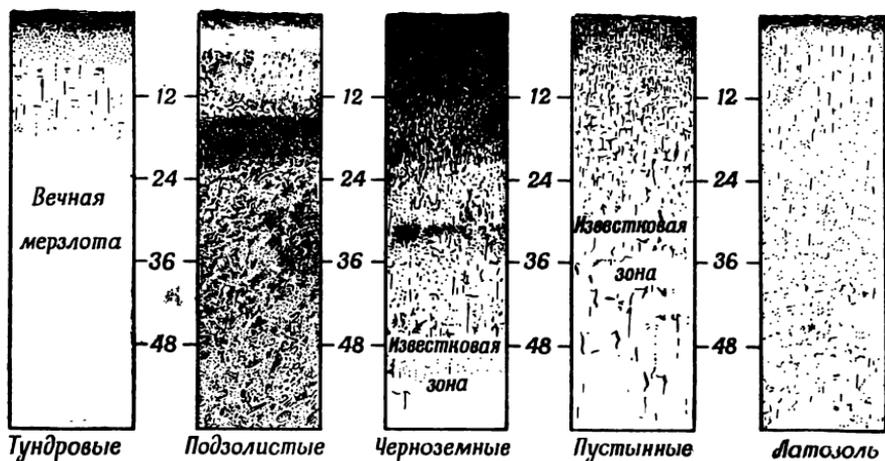
Фиг. 118. Хорошо развитый профиль подзолистых почв (по Лайонсу и Бекману [38]).

нижележащий горизонт, потерявший часть глины и полуторфянистых окислов; горизонт *B* — почвенный слой, содержащий много глины и полуторфянистых окислов с небольшими количествами органического вещества и (или) имеющий блоковую или призматическую текстуру и более интенсивную окраску, чем вышележащий горизонт *A*; горизонт *C* — нецементированная и частично выветрелая порода, относительно неизменная почвообразующими процессами; горизонт *D* — неизменная первичная порода.

При описаниях продуктов выветривания, очевидно, необходимо давать общий разрез, а также состав и свойства отдельных горизонтов.

Классификация крупных почвенных комплексов мира. Различные типы почв делятся почвоведом на три главных комплекса.

1. *Зональные почвы.* Почвообразующие процессы, действующие в течение значительного времени при более или менее однородных и постоянных климатических условиях и не слишком



Фиг. 119. Схематические разрезы пяти зональных почв (по Уинтерсу и Симпсону [39]).

интенсивной эрозии, придают почвам, подстилаемым породами различных типов, однородные черты на обширных площадях. Такие почвы называются зональными. В этих почвах главным генетическим фактором является климат с сопутствующими ему типом растительности и характером органического материала разложения.

2. *Интразональные почвы.* Эти почвы связаны с зональными почвами и отражают влияние некоторых локальных условий (например, слабый дренаж, наличие щелочных солей) или некоторые другие особенности, которые налагаются на общие черты, зависящие от климата и растительности. Такие почвы часто пересекают границы зон и поэтому называются интразональными.

3. *Азональные почвы.* Это почвы без профильного развития; к ним относятся аллювиальные и коллювиальные почвы. Изменение первичной породы отсутствует или оно мало вследствие ее молодого возраста или фациальных условий.

Ниже приводится классификация крупных почвенных комплексов, а также некоторых наиболее важных связанных с ними интразональных почв, по данным Лайонса и Бекмана. Карта, показывающая мировое распределение крупных почвенных комплексов, приведена на фиг. 117. Несколько идеализированное схематическое изображение характерных разрезов 5 различных зональных почв представлено на фиг. 119.

Классификация крупных почвенных комплексов мира, по Лайонсу и Бекману [38]

I. Зональные влажные почвы

Тундра

Темносерое торфяное накопление над серыми пятнистыми минеральными горизонтами. Подслой вечной мерзлоты, часто также и подпочва

Подзолистые

Типичный подзол (серая лесная почва)

Бурая подзолистая

Серо-бурая подзолистая

Красная и желтая подзолистая (латеритная)

Темнобурые и красновато-бурые почвы прерий

Латеритные

Типичные и хорошо развитые латериты

Желтовато-бурые латеритные почвы

Красновато-бурые латеритные почвы

Краснозем

Сопутствующие интразональные группы

Планозоли — сильно выщелоченные поверхностные почвы над глинистыми подпочвенными пластами

Рендзина — темные травянистые почвы из мягкого известкового вещества

Бурые лесные почвы, сходные с серо-бурыми подзолистыми, но не кислые, а нейтральные

II. Зональные аридные почвы¹

Чернозем (черная земля)

Каштановые и красновато-каштановые почвы

Бурые и красновато-бурые аридные почвы

Красноватые пустынные почвы

Некальциевые бурые почвы

Сопутствующие интразональные группы

Соленые почвы (солончаки) — высокое содержание растворимых солей Са, Mg и Na

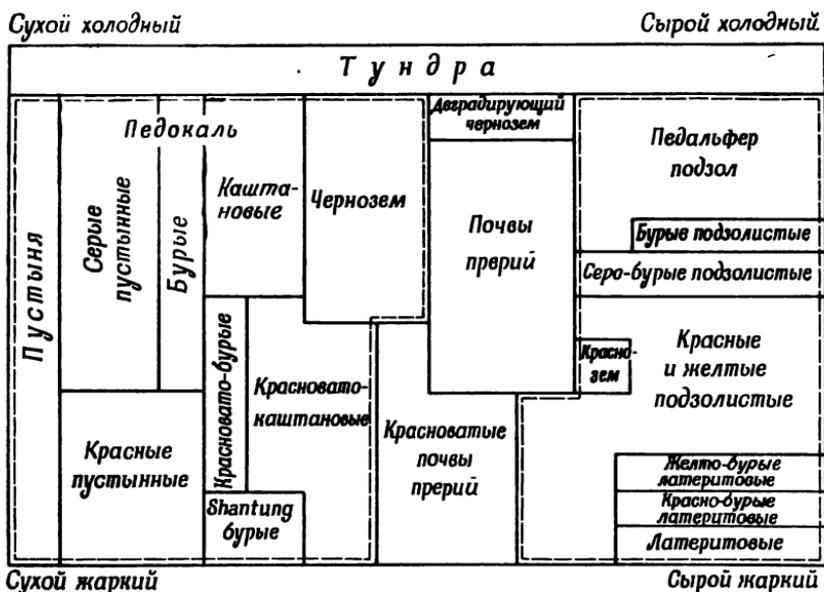
Слабощелочные

Щелочные почвы (солонцы) — умеренное содержание растворимых солей, но соли натрия преобладают. Сильно щелочные

¹ Направление стрелок указывает на постепенное уменьшение эффективной суммы атмосферных осадков.

Общая связь крупных почвенных комплексов с климатическими условиями, по данным Миллара и Терка [40], показана на фиг. 120.

Кроме описанных типов почв, имеют развитие почва *педальфер*, характеризующаяся процессами накопления окиси алюминия и окисного железа, и почва *педокаль*, характеризующаяся процессом накопления карбоната кальция.



Фиг. 120. Классификация почв в зависимости от климатических условий (по Миллару и Терку [40]).

Описание крупных почвенных комплексов. В районах *зональных влажных почв* климат меняется от холодного до тропического с количеством выпадающих осадков, превышающим 60 см в год. Растительность в более теплых районах составляют лес и травы, а в тундровых районах — мхи, лишайники и кустарник.

Для почв обычно характерно присутствие железа и алюминия в некоторых горизонтах. Как правило, в них совсем не наблюдается концентрации карбоната, когда они достигают зрелого возраста.

Почвы тундр. Эти почвы характеризуются накоплением органического вещества, образующего торфяную поверхность, покрывающую синевато-серую вязкую и плотную подпочву. Мерзлая подпочва вызывает условия слабого осушения, благодаря чему

болота не высыхают в течение большей части года. Содержание глинистых минералов в почвах тундр часто бывает довольно низким.

Подзолистые почвы. Такие почвы развиваются в условиях прохладного и влажного климата, создавая обильное поверхностное накопление органического вещества. Леса являются наиболее обычным растительным покровом, хотя образование подзолистых почв происходит и при травяном покрове. Произрастающая растительность при разложении дает сильные органические кислоты и другие соединения, что сопровождается достаточным количеством осадков, создающих активные условия выщелачивания. Окружающая среда подзолистых почв кислая, и для нее обычны низкие значения рН: 3,5 для перегноя и 4,0—4,5 для глинистой составной части почвы.

При таких условиях карбонаты быстро растворяются, а щелочи и щелочные земли из почвы удаляются. Насыщение основаниями колеблется от 20 до 80% (обычно от 40 до 60%). Органические и неорганические коллоидальные составные части перемещаются от верхнего горизонта книзу, примерно к уровню грунтовых вод. К тому же условия выщелачивания настолько интенсивны, что неорганический коллоидальный комплекс становится неустойчивым в поверхностных горизонтах, а железо и окись алюминия уносятся и осаждаются вновь примерно на уровне грунтовых вод. Вследствие удаления алюминия и железа непосредственно ниже поверхностного накопления органического вещества развивается серый сильно кремнистый кислый горизонт. Благодаря серому цвету и характерной структуре кремнистого горизонта такие почвы называются подзолистыми (от русских слов «под» и «зола»). Пример хорошо развитого подзолистого разреза показан на фиг. 117.

Бурые подзолистые почвы развиты в Северном полушарии южнее истинных подзолов, где процесс выщелачивания менее интенсивен. Кремнистый серый горизонт A_2 (фиг. 117) заменен рыхлым светлобурым горизонтом, содержащим значительное количество органического вещества. В этих почвах происходит частичное разрушение коллоидальных силикатов и небольшое перемещение или коллоидальных силикатов, или алюминия и железа.

Серо-бурые подзолистые почвы залегают к югу от бурых подзолистых почв в Северном полушарии и обнаруживают очень слабое выщелачивание, так как растительный покров дает менее активные органические продукты разложения, а климатические условия способствуют более полному окислению продуктов разложения. Серый кремнистый слой заменяется серым или желтокоричневым горизонтом, и значительное количество обменного кальция остается для образования глинистых минералов. Имеется определенное движение коллоидов книзу, но органические

кислоты слишком слабы, чтобы вызвать заметное разложение силикатов.

Красные и желтые подзолистые почвы являются переходными к латеритным почвам в теплых районах; они формируются в мягком климате при обильных осадках и при смешанном или в значительной мере листовенном лесном покрове. Выщелачивание заметно, но при незначительном разрушении силикатов. Перемещение коллоидальных силикатов здесь слабое. Относительно быстрое окисление железа сдерживает движение их книзу, и они остаются в верхних частях разреза.

Почвы прерий иногда классифицируются отдельно от подзолов. Условия их образования сходны с условиями образования серо-бурых подзолов, но вместо лесного покрова здесь развит травяной. Повидимому, травяной покров дает продукты разложения меньшей активности, чем лесной. Горизонт А чрезвычайно богат органическим веществом, и выщелачиванием книзу умеренное. Для удаления обменного кальция и других ионов требуется длительное время. Процесс разложения силикатов развит в небольшой степени. Часто происходит значительное движение книзу коллоидальных силикатов, образующих непроницаемые горизонты (подпочвенные пласты).

Латеритные почвы. Эти почвы развиваются в тропических условиях высокой температуры и обильных осадков, часто сезонных. Первичные силикаты быстро разлагаются, а обилие осадков вызывает быстрое удаление в раствор любых щелочей и щелочных земель. Железо окисляется, особенно при сезонном характере осадков, и его движение вместе с окисью алюминия замедляется. Органические вещества очень быстро окисляются, поэтому они не накапливаются, и просачивающиеся книзу воды несут небольшое количество органических кислот. Движущиеся книзу воды почти нейтральны или чаще слегка щелочные вследствие присутствия щелочей или щелочных земель из первичных силикатов. В этих условиях незначительной щелочности кремнезем стремится к растворению и удалению, сопровождаемому концентрацией глинозема и окисного железа в верхней части зоны выветривания.

Зональные аридные почвы. В районах зональных аридных почв количество выпадающих осадков меньше 70 см в год, а растительный покров травянистый или пустынный. Процессы разложения силикатов или миграции коллоидальных составных частей отсутствуют или весьма слабы. Эти почвы характеризуются движением карбонатов и их концентрацией в одном определенном горизонте. Если климат становится суше, зона концентрации карбоната постепенно подходит ближе к поверхности земли (фиг. 121).

Черноземные почвы развиты в районах, в которых количество выпадающих осадков колеблется от 30 до 70 см в год и которые характеризуются травяным покровом и прохладным климатом. Вследствие прохладного климата органические вещества окисляются очень незначительно и развивается мощный черный поверхностный горизонт, богатый органическим веществом. Наблюдается небольшое разложение силикатов. Выщелачивание очень слабое; при этом удаляются карбонаты из горизонта A_2 , которые вновь осаждаются и концентрируются в горизонте B .

Каштаново-бурые аридные почвы развиты в теплом климате при количестве осадков от 25 до 35 см в год. Скучная растительность придает почвам серо-коричневую окраску вместо черной



Фиг. 121. Зоны концентрации органического вещества и карбоната в зависимости от типа почв и климата (по Миллару и Терку [40]).

у черноземных почв. Незначительное количество выпадающих осадков обуславливает лишь незначительное выщелачивание, и в связи с этим горизонт карбонатной концентрации расположен близ дневной поверхности.

Серые или красные пустынные почвы развиваются в условиях очень сухого климата и обычно при отсутствии растительного покрова. Из-за скудного количества осадков выщелачивания книзу совсем нет. Наблюдается движение влаги сквозь почву кверху вследствие преобладания испарения, причем накопление карбонатов и других солей происходит у поверхности.

Глинистые минералы, входящие в состав почв. Результаты исследования глинистых минералов, входящих в состав почв различных комплексов, проведенного Александером, Хендиксом и Нельсоном [41], указывают, что каолинит является преобладающим глинистым минералом, входящим в состав красных и серых

подзолистых почв; часто в этих почвах присутствует и иллит, но обычно в количествах меньше 10%. В почвах прерий, как правило, присутствуют иллит и каолинит, причем первый в несколько большем количестве. Небольшие количества монтмориллонита часто встречаются в ортштейновом горизонте почв прерий. В некоторых черноземных почвах, изученных названными авторами, преобладающей составной частью был иллит, но каолинит и монтмориллонит также присутствовали, и приблизительно в равных количествах; в ряде пустынных почв Калифорнии преобладающими глинистыми минералами были иллит и монтмориллонит.

Нокс [42] дал недавно сводку опубликованных в литературе данных по определению глинистых минералов приблизительно для 100 образцов почв. Каолинит был единственным глинистым минералом, зарегистрированным более чем в половине из 20 с лишним красных и желтых подзолов. В остальных подзолах каолинит был преобладающей составной частью, но в них отмечались также небольшие количества иллита и монтмориллонита. Каолинит был зарегистрирован как преобладающая составная часть в 6 из 12 изученных серо-бурых подзолов. Остальные 6 серо-бурых подзолов содержат в переменных количествах иллит и монтмориллонит, а также каолинит. В литературе были опубликованы анализы 6 планозолей, и все они содержали монтмориллонит. Во всех планозолях, кроме одного, присутствовал также иллит, приблизительно в равном с монтмориллонитом количестве, а в двух из них встретился также в небольшом количестве каолинит. Все три исследованные почвы Рендзина содержали иллит, каолинит и монтмориллонит, но в переменных количествах. Каолинит был составной частью всех латеритов, в которых были найдены глинистые минералы.

Нокс приводит анализы глинистых минералов 15 почв прерий; иллит зарегистрирован в 11 из них, монтмориллонит — в 12, а каолинит — лишь в 4 из них. На основании данных Нокса установлено, что, повидимому, иллит и монтмориллонит являются наиболее характерными глинистыми минералами в почвах прерий.

Работа Нокса определенно показывает преобладание монтмориллонита и иллита в почвах пустынных районов. Монтмориллонит был отмечен во всех 7 черноземных почвах, анализы которых были опубликованы. Отмечено, что иллит имеется в 4 черноземных почвах, а незначительные количества каолинита имеются лишь в 2 из них. Найдено, что иллит — единственный глинистый минерал, входящий в состав 5 из 10 исследованных солонцовых почв. Монтмориллонит отмечен в 5 из них и является преобладающей составной частью 2 из этих почв. Каолинит не был обнаружен ни в одной из солонцовых почв. Иллит присутствовал во всех 5 почвах, названных *белыми щелочными* и *черными щелочными*,

и был единственным глинистым минералом в 3 из них. Монтмориллонит присутствовал в 2 из этих щелочных почв, а каолинит совершенно отсутствовал во всех этих почвах.

Недавно Уинтерс и Симонсон [39] опубликовали сводку данных о составе глинистых минералов горизонта *B* больших почвенных комплексов; эти данные соответствуют выводам Нокса. Согласно этим данным, состав горизонта *B* различных почвенных комплексов следующий: почвы тундр содержат главным образом слюду¹ и (или) глинистые минералы группы монтмориллонита; подзолистые почвы содержат преимущественно иллит, в меньшем количестве — монтмориллонит и случайную небольшую примесь каолинита; латеритные почвы являются преимущественно каолиновыми, иногда они имеют в своем составе небольшие количества других глинистых минералов; черноземные почвы состоят в значительной мере из иллита и монтмориллонита; почвы пустынь содержат значительное количество монтмориллонита и иллитовых глинистых минералов.

Исследования Милло [43] и автора указывают, что палыгорскит-сепиолитовые глинистые минералы, повидимому, являются существенными составными частями почв пустынь.

Биверс [44] сообщил дополнительные сведения о составе почв. Согласно этим сведениям, органический материал во многих почвах накапливается только до какого-то определенного максимального количества. Дополнительные количества, превышающие величину равновесия, неустойчивы. Биверс обнаружил, что этот максимум может быть относительно высоким для монтмориллоновых почв и низким — для каолиновых.

Продукты выветривания, образовавшиеся при различных условиях из различных типов пород. Мы не располагаем достаточными сведениями о составе почв, об относительном влиянии различных факторов выветривания и о фациальных условиях, благоприятных для образования и распространения определенных типов глинистых минералов; эти сведения позволили бы нам сделать вполне определенные выводы об образовании и местонахождении глинистых минералов в природе в процессе выветривания. Однако на основании имеющихся данных можно сделать следующие обобщения.

Если основная изверженная порода содержит значительное количество магния и выветривается при условиях, которые вследствие слабого дренажа или незначительных осадков позволяют магнию оставаться в зоне выветривания после его выделения при разложении первичного минерала, продуктом изменения будет

¹ Авторы отмечают наличие 2 : 1 типа глинистых минералов, включающих хлориты, иллиты, вермикулиты и монтмориллониты.

монтмориллонит. Однако, если обильные осадки и интенсивный дренаж позволяют магнию удалиться как только он выделится из первичного минерала, продуктом выветривания будет каолинит. Если выщелачивание магния происходит относительно быстро, в начальной стадии выветривания наблюдается монтмориллонит, а позже — каолинит. Если длительные процессы выветривания, удаляющие магний, развиваются в холодном влажном климате и создают обилие органических кислот (например, подзолистое изменение) и, следовательно, кислую выщелачивающую среду, наблюдается разрушение глинистых минералов, причем алюминий и железо уносятся вниз, а кремнезем концентрируется близ дневной поверхности. При длительном выветривании путем процессов, удаляющих магний, там, где эти процессы развиваются во влажном жарком климате и не создают никаких органических кислот и где, следовательно, образуется нейтральная или слегка щелочная среда (латеритное изменение), кремнезем уносится, а железо и глинозем концентрируются на поверхности или вблизи нее.

Кислая изверженная порода, содержащая значительные количества калия, а также магния, при условиях выветривания, позволяющих углекислому калию и окиси магния оставаться в окружающей среде после разложения первичных минералов, дает в качестве продуктов изменения иллит и монтмориллонит. Если низко содержание магния, единственным продуктом изменения будет иллит, а при низком содержании углекислого калия — монтмориллонит.

Быстрое удаление углекислого калия и окиси магния приводит к образованию каолинита. Та же последовательность процессов, которая отмечена при длительном выветривании основных изверженных пород, наблюдается и при выветривании кислых изверженных пород. Другие щелочи и щелочные земли, присутствие которых возможно, играют незначительную роль, если не принимать во внимание, что кальций, вероятно, благоприятствует образованию монтмориллонита и что каолинит не образуется, пока в окружающей среде имеется сколько-нибудь заметное количество кальция.

Позднее будет показано, что глинистыми минералами и в связи с этим главными силикатными составными частями, присутствующими в известковых осадках (включая доломиты), являются иллиты и монтмориллониты. При выветривании известковых осадков, по существу, никакого изменения силикатов не происходит до тех пор, пока карбонат не будет полностью разложен, а кальций не будет удален из окружающей среды. После удаления кальция процессы изменения могут носить подзолистый характер и вести к образованию богатой кремнеземом поверхностной породы, или латеритный характер, обуславливающий образование зоны концентрации алюминия и железа.

Выветривание глинистых сланцев происходит приблизительно так же, как и выветривание кислых изверженных пород. В случае известковых глинистых сланцев кальций должен быть удален прежде, чем появится сколько-нибудь заметное изменение первичных силикатов.

При выветривании каолиновых глин, не содержащих щелочей или щелочных земель, образование иллита или монтмориллонита невозможно (поскольку для их образования необходимо наличие калия и магния), если только некоторое количество щелочей или щелочных земель не будет привнесено в зону выветривания, например при движении кверху влаги в условиях жаркого сухого климата.

Резюмируя, можно отметить, что существенную роль при выветривании играет присутствие в окружающей среде щелочей и щелочных земель, в особенности калия и магния, и продолжительность времени, в течение которого они остаются в этой среде после их выделения из первичных минералов. Тип щелочных или щелочноземельных элементов также важен, поскольку калий приводит к образованию иллита, магний и, вероятно, кальций — монтмориллонита, а кальций препятствует образованию каолинита. Наличие карбонатов приводит к замедлению процесса разложения первичных силикатов.

Имеет значение также и рН воды, движущейся сквозь почвы, особенно в условиях активного выщелачивания и длительных периодов времени. При наличии последних условий кислотность благоприятствует удалению железа и алюминия и концентрации кремнезема, в то время как нейтральные или щелочные условия благоприятствуют накоплению железа и алюминия вблизи поверхности земли.

Обращение цикла выветривания. Сильное изменение в окружающей среде может привести к регенерации глинистых минералов или к образованию глинистых минералов, характерных для более ранней стадии выветривания. Харди и др. [45] и Александер и др. [46] показали, что гидраргиллит, образовавшийся в латеритных почвах, может быть снова силицифицирован с образованием каолинита.

Регенерация глинистых минералов может быть результатом деятельности человека. Фольк [47] и Вуд [48] показали независимо друг от друга, что иллит образуется при определенных условиях в почвах вследствие добавления калиевого удобрения. Кроме того, следует отметить, что образование иллита может произойти быстро (например, в течение года); это свидетельствует о той быстроте, с которой глинистые породы реагируют на изменения в окружающей среде.

Галлуазит и аллофан в почвах. Некоторые исследователи отметили присутствие галлуазита в продуктах выветривания. Так, Бэйли [49] описывает галлуазит в некоторых глубоко залегающих каолинах Северной Каролины, объясняя его присутствие процессами выветривания. Бейтс [50] подтверждает правильность определения галлуазита в этих каолинах. Александер и др. [51] и Аллен [52] также описали продукты выветривания, содержащие галлуазит. Хотя присутствие галлуазита в продуктах выветривания установлено с достоверностью, все же он представляет собой редкую составную часть таких пород и для его образования необходимы особые условия. Александер и другие утверждают, что полевой шпат из группы плагиоклаза в нейтральной или слегка кислой среде в присутствии воды может при выветривании перейти в водную форму галлуазита.

Автором обнаружено несколько образцов почв, содержащих значительное количество слабо окристаллизованных или аморфных составных частей. Детальное изучение этих образцов не производилось, и об условиях, определяющих их происхождение, пока ничего неизвестно.

Природа процесса изменения. Корренс и Энгельгардт [53] пришли к выводу, что выветривание происходит путем разложения первичного минерала с образованием ионных растворов и что вторичные минералы представляют собой продукты реакций в таких ионных растворах. Ниггли [54] считает, что при изменении полевого шпата в определенных условиях разложение перед образованием вторичных продуктов достигает коллоидального состояния. Демолон и Батисс [55] пришли к выводу, что при выветривании гранита происходит его самопроизвольное изменение в глинистые минералы.

Вероятно, переход от первичного минерала или минералов к глинисто-минеральным продуктам выветривания не всегда происходит одним и тем же путем. Вероятно, он может происходить посредством образования ионных растворов с более поздним осаждением глинистых минералов, путем образования коллоидальных смесей с более поздней кристаллизацией из них глинистых минералов или путем непосредственного структурного изменения от первичного минерала к глинистому минералу. Характер перехода зависит от первичного минерала, вторичного глинистого минерала и фациальных условий. Так, каолинит, образовавшийся путем силификации гидраргиллита, вероятно, является продуктом реакции ионных или коллоидальных растворов и твердого тела, тогда как переход от мусковита и биотита к иллиту почти наверное происходит посредством незначительной структурной перегруппировки без какого-либо разложения на ионные или коллоидальные составные части.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noll W., Hydrothermal Synthese des Muscovits, *Nachtr. Ges. Wiss. Göttingen*, **20**, 122—134 (1932).
2. Noll W., Mineralbildung im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, *Neues Jahrb. Min. Geol. Beilage Bd. A*, **70**, 65—115 (1935).
3. Noll W., Synthese von Montmorilloniten, *Chem. Erde*, **10**, 129—154 (1930).
4. Noll W., Ueber die Bildungsbedingungen von Kaolin, Montmorillonit, Sericit, Pyrophyllit und Analcim, *Min. Petrol. u. Mitt.*, **48**, 210—246 (1936).
5. Roy R., Osborn E. F., Studies in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$, работа представлена в Американский институт горных инженеров и инженеров-металлургов, Сен-Луи, 1951.
6. Stresse H., Hofmann U., Synthesis of magnesium silicate gels with two dimensional regular structures, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **247**, 65—95 (1941).
7. Gruner J. W., Formation and stability of muscovite in acid solutions at elevated temperatures, *Am. Min.*, **24**, 624—628 (1939).
8. Ewell R. H., Insley H., Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite and nontronite, *J. Research Natl. Bur. Standards*, **15**, 173—186 (1935).
9. Gruner J. W., Hydrothermal alteration of feldspars in acid solutions between 300° and 400°, *Econ. Geol.*, **29**, 578—589 (1944).
10. Schwarz R., Trageser G., Ueber die Synthese des Pyrophyllits, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **225**, 142—150 (1935).
11. Badger A. E., Ally A., Note on the formation of kaolin minerals from feldspar, *J. Geol.*, **40**, 745—747 (1935).
12. Jander W., Wuhrer J., Die Bildung von Magnesium-hydrosilikaten, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **235**, 282—287 (1938).
13. Седлецкий И. Д., Генезис минералов монтмориллонитовой группы из почвенных коллоидов, *ДАН СССР*, **17**, 375—377 (1937).
14. Caillere S., Henin S., Essais de synthèse des minéraux argileux, *Verre Silicates indus.*, **13**, 63—64 (1948).
15. Teichner S., Pernoux E., Texture and surface area of kieselguhrs after certain treatments, *Min. Soc. Great Britain, Clay Min. Group Bull.*, **1**, 145—150 (1949).
16. DeLange J. J., Notes, *J. Sci. Instruments*, **24**, No. 1, 20 (1947).
17. Caillere S., Henin S., Meriaux S., Transformation expérimentale d'une montmorillonit en une phyllit à 10 Å type illite, *Compt. Rend.*, **226**, 680—681 (1948).
18. Volk G., Nature of potash fixation in soils, *Soil Sci.*, **45**, 263—276 (1938).
19. Алешин С. Н., Изменение монтмориллонита в гидрослюду, *ДАН СССР*, **61**, 693—695 (1948).
20. Barshad I., The effect of interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal structure, *Am. Min.*, **35**, 225—238 (1950).

21. Caillere S., Henin S., Experimental formation of chlorites from montmorillonite, *Min. Mag.*, **28**, 612—620 (1949).
22. Caillere S., Henin S., Formation of a phyllite of the kaolinite type by treatment of montmorillonite, *Compt. Rend.*, **224**, 53—55 (1947).
23. Sales R., Meyers C., Wall rock alteration at Butte, Montana, *Am. Inst. Min. Met. Engrs. Tech. Pub.* **2400** (1948).
24. Bateman A. M., Economic mineral deposits, Wiley, New York, 1942.
25. Grim R. E., Rowland R. A., Differential thermal analyses of clay minerals and other hydrous materials, *Am. Min.*, **27**, 746—761 (1942).
26. Lovering T. S., Rock alteration as a guide to ore—East Tintic district, Utah, *Econ. Geol. Monograph* **1** (1949).
27. Kerr P. F., Kulp J. L., Patterson C. M., Wright R. J., Hydrothermal alteration at Santa Rita, New Mexico, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **61**, 275—348 (1950).
28. Schwartz G. M., Hydrothermal alteration of the «porphyry copper» deposits, *Econ. Geol.*, **42**, 319—352 (1947).
29. Anderson A. L., Structural control and wall rock alteration at the Webber Mine, Butte County, Idaho, *Econ. Geol.*, **42**, 368—383 (1947).
30. Peterson N. P., Gilbert C. M., Quick G. L., Hydrothermal alteration in the Castle Dome copper deposit, Arizona, *Econ. Geol.*, **41**, 820—846 (1946).
31. Andreatta C., Study of the hydrothermal stratum of the clay minerals of Capalbia, Italy, *Ind. Ceram. e Silicati*, **2**, 17—21 (1949).
32. Zsolny L. M., Illite, montmorillonite, halloysite and volcanic ash as Whiteware Body ingredients, *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 254—260 (1946).
33. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **205B**, 23—79 (1945).
34. Fenner C. N., Bore hole investigations in Yellowstone Park, *J. Geol.*, **44**, 225—315 (1916).
35. Hosking J. S., The soil clay mineralogy of some Australia soils developed on granitic and basaltic parent material, *J. Council Sci. Ind. Research*, **13**, 206—216 (1941).
36. Humbert R. P., Marshall C. E., Mineralogical and chemical studies of soil formation from acid and basic igneous rocks of Missouri, *Agr. expt. Stat. Univ. Missouri Research Bull.* **359** (1943).
37. Bray R. H., Chemical and physical changes in soil colloids with advancing development in Illinois soils, *Soil Sci.*, **43**, 1—14 (1937).
38. Lyons T. L., Buckman H. O., The nature and properties of soils, Macmillan, New York, 1943.
39. Winters E., Simonson R. W., The subsoil, *Advances in Agron.*, **3**, 2—92 (1951).
40. Millar C. E., Turk F. M., Fundamentals of soil science, Wiley, New York, 1943.

41. Alexander L. T., Hendricks S. B., Nelson R. A., Minerals present in soil colloids, II, Estimation in some representative soils, *Soil Sci.*, **48**, 273—279 (1939).
42. Кнох Е., личное сообщение.
43. Millot G., Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses, *Geol. Appliq. et Prosp. Min.*, II, Nancy, France (1949).
44. Beavers A. H., личное сообщение.
45. Hardy F., Rodrigues G., Soil genesis from andesite in Grenada, British West Indies, *Soil Sci.*, **48**, 361—383 (1939).
46. Alexander L. T., Hendricks S. B., Faust G. T., Occurrence of gibbsite in some soil-forming materials, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **6**, 52—57 (1941).
47. Volk G., Nature of potash fixation in soils, *Soil Sci.*, **45**, 263—276 (1938).
48. Wood L. K., The chemical effects of soluble potassium salts on some Illinois soils, Тезисы диссертации, Univ. of Illinois (1941).
49. Bayley W. S., Kaolin in North Carolina, with a brief note on hydromica *Econ. Geol.*, **15**, 236—246 (1920).
50. Bates T. F., Личное сообщение.
51. Alexander L. T., Faust G. F., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F., Relationship of the clay minerals halloysite and endellite, *Am. Min.*, **88**, 1—18 (1943).
52. Allen V. T., Formation of bauxite from basaltic rocks of Oregon, *Econ. Geol.*, **43**, 619—626 (1948).
53. Correns C. W., Engelhardt W., Neue Untersuchungen über die Verwitterungen des Kalifeldspates, *Chem. Erde*, **12**, 1—12 (1938).
54. Niggli P., Zusammensetzung und Klassifikation der Lochersteine, Vortrag gehalten am Erdbaukurs, *Eidgenöss. Tech. Hoch. Zürich*, **5** (1939).
55. Demolon A., Batisse E., First changes of the spontaneous change of a granite and the origin of clayey colloids, *Compt. Rend.*, **223**, 115—118 (1946).

Дополнительная литература

Синтез глинистых минералов

- Bowen N. L., Tuttle O. F., The system $MgO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **60**, 439—460 (1949).
- Dittler E., Zur Frage der Kaolinbildung, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, **24**, 33—40 (1933).
- Gruner J. W., Hydrothermal alteration of montmorillonite to feldspar at temperatures from 245° to 300° C, *Am. Min.*, **21**, 511—515 (1936).
- Longuet J., Synthèse de silicates de nickel, magnésien et cobalt présentant des structures du type kaolinit-antigorite, *Compt. Rend.*, **225**, 869—872 (1947).
- Morey G. W., Ingerson E., The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates, *Econ. Geol.*, **32**, 607—760 (1937).

- Permjakov V. M., The hydrothermal synthesis of kaolin, abstracted *Chem. Zentr.*, 1553 (1938) (Пермяков В. М., Гидротермальный синтез каолина, цитировано по реферату в *Chem. Zentr.*, 1553, 1938).
- Schwarz R., Trageser G., Ueber die kunstliche Umwandlung von Felspat in Kaolin, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 215, 190—200 (1933).
- Юсупова С. М., Характеристики монтмориллонита, *ДАН СССР*, 51, 631—634 (1946).

Гидротермальные изменения

- Alderman A. I., Clay derived from sillimanite by hydrothermal alteration. *Min. Mag.*, 29, 271—279 (1950).
- Anderson C. A., Alteration and metallization in the Bagdad porphyry copper deposit, Arizona, *Econ. Geol.* 45, 609—628 (1950).
- Burbank W. S., Problems of wall rock alteration in shallow volcanic environments, *Quart. Colorado School Mines*, 45, 286—326, January (1950).
- Butler B. S., Influence of replaced rocks on replacement minerals, *Econ. Geol.*, 27, 1—27 (1932).
- Butler B. S., Vanderwilt J., The climax molybdenum deposit, Colorado. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 846C (1933).
- Чухров Ф. В., Козлова Н. А., Галлуазиты из отложений Беркара и Карагайлы, *ДАН СССР*, 27, 1011—1012 (1940).
- Da Silva D. J., Montmorillonite dans des pegmatites granitiques et le problème de la montmorillonitisation, *Portugal Serv. Fom. Min.*, 4, 48—52 (1948).
- Jung H., Montmorillonit von Dolmai bei Meiningen, *Chem. Erde*, 11, 217—222 (1937).
- Kerr P. F., Alteration studies, *Am. Min.*, 32, 158—162 (1947).
- Lindgren W., Copper deposits of the Clifton-Morenci District, Arizona. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 43 (1905).
- Lovering T. S., The origin of the tungsten ores of Boulder, Colorado. *Econ. Geol.*, 36, 229—279 (1941).
- Lovering T. S., Geochemistry of argillic and related types of alteration. *Quart. Colorado School Mines*, 45, 231—260, January (1950).
- Pridder R. T., Cole W. F., The alteration products of olivine and leucite in leucite lamprophyres from the West Kimberly area, Western Australia, *Am. Min.*, 27, 373—384 (1942).
- Ross C. S., Forbag W. F., Anauxite, a mineral species, based on material from Bilin, Czechoslovakia, *Am. Min.*, 13, 153—155 (1928).
- Sales R. H., Meyers C. F., Interpretation of wall rock alteration at Butte, Montana, *Quart. Colorado School Mines*, 45, 261—274, January (1950).
- Schwartz G. M., Hydrothermal alteration of igneous rocks, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 50, 181—237 (1939).
- Tomlinson W. H., Meier A. J., On the origin of montmorillonite, *Am. Min.*, 22, 1124—1126 (1937).

Почвы и выветривание

- Barshad I., A pedologic study of California prairie soils, *Soil. Sci.*, 61, 423—442 (1946).
- Brown A. L., Caldwell A. C., Clay mineral content of some colloidal material extracted from a solodi soil profile, *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 11, 213—215 (1916).
- Clark G. L., Riecken F. F., Reynolds D. H., X-ray diffraction studies of twomicron fractions of some genetic soil profiles, *Z. Krist.*, 96, 273—286 (1937).
- Coleman R., Jackson M. L., Mineral composition of the clay fraction of several Coastal Plain soils of South-Eastern United States, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 14, 381—391 (1945).
- DeLeenheer L., Les propriétés sorptives des sols et leur interprétation minéralogique, avec application aux sols argileux des polders marins, *Am. Soc. Geol. Belg. Bull.*, 57, 299—320 (1948).
- Edelman C. H., Rélation entre les propriétés et la structure de quelques minéraux argileux, *Verre Silicates Indu.*, 12, 3—6 (1947).
- Favejee J. C., Quantitative x-ray analysis of some dutch soils, *Medediel, Landbouwhoogeschool*, 43 (1939).
- Feustel I. C., Dutilly A., Anderson M. S., Properties of soils from North American Arctic regions, *Soil Sci.*, 48, 183—199 (1939).
- Giesecking J. E., The clay minerals in soils, *Advances in Agron.*, 1, 159—204 (1949).
- Hardon H. J., Favejee J. C., Quantitative x-ray analysis of the clay fraction of the principal soil types of Jaya, *Medediel, Landbouwhoogeschool*, 43 (1939).
- Jacob A., The composition of the clay fraction of soils, *Bodenkunde u. Pflanzenernähr.*, 29, 219—231 (1943).
- Jenny H., Factors of soil formation, McGraw-Hill, New York, 1941.
- Kelley W. P., Dore W. H., The clay minerals of California soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 2, 115—120 (1937).
- Kelley W. P., Dore W. H., Woodford A. O., Brown S. M., The colloidal constituents of California soils, *Soil Sci.*, 48, 201—255 (1939).
- Kelley W. P., Dore W. H., Page J. B., The colloidal constituents of american alkali soils, *Soil Sci.*, 51, 101—124 (1941).
- Larson W. E., Allaway W. H., Rhoades H. F., Characteristics of three soils from the chernozem and chestnut soil regions of Nebraska, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12, 420—423 (1947).
- MacEwan D. M. C., Les Minéraux argileux quelques sols écossais, *Verre Silicates Indu.*, 12, 13—18 (1947).
- Mattson S., The laws of soil colloidal behavior, IX, Amphoteric reactions and isoelectric weathering, *Soil Sci.*, 34, 209—239 (1932).
- Nagelschmidt G., The mineralogy of soil colloids, *Imp. Bur. Soil. Sci. Tech. Commun.*, 42 (1944).

- Nikiforoff C. C., Humbert R. O., Cady J. G., The hardpan in certain soils of the Coastal Plain, *Soil Sci.*, **65**, 135—153 (1948).
- Pearson R. W., Ensminger L. E., Types of clay minerals in Alabama soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **13**, 153—156 (1948).
- Peterson J. B., Relation of parent material and environment to the clay minerals in Iowa soils, *Soil Sci.*, **61**, 465—475 (1946).
- Седлецкий И. Д., Минералогический состав глин и их генезис, Советская геология, **8**, 82—89 (1940).
- Shearer J., X-ray analysis of some Tasmanian soil colloids, *J. Roy. Soc. W. Australia*, **26** (1940).
- Walker G. F., The decomposition of biotite in soils, *Min. Mag.*, **28**, 693—703 (1949).

ГЛАВА 14

ПРОИСХОЖДЕНИЕ И УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ (продолжение)

СОВРЕМЕННЫЕ ОСАДКИ¹

Проведено весьма ограниченное количество исследований состава глинистых минералов из осадков, накаплиющихся в настоящее время в различных средах. Многие определения при этом неполны или основаны на недостаточно надежных аналитических данных. Молодые осадки часто состоят из сложных смесей сравнительно слабо окристаллизованных минералов, и их анализ особенно затруднителен. Без подробного исследования глинистых минералов путем комплексного применения метода дифракции рентгеновских лучей, дифференциального термического анализа и химического анализа нельзя получить достоверных результатов. Так, монтмориллонит, присутствующий в умеренных количествах, обычно не может быть определен, если образцы, которые используются для рентгеновского анализа, не обработать гликолем. Тем не менее имеются некоторые достоверные сведения о составе глинистых минералов молодых осадков, и эти данные достаточны для предварительного обсуждения вопроса о диагенетических изменениях в глинистых минералах и о связи типов глинистых минералов с определенными фаціальными условиями накопления осадков.

Морская среда. Мюррей и Ренар [1] на основании исследования материалов, собранных во время экспедиции на судне «Челленджер», высказали мысль, что мелкозернистая глинистая фракция осадков, накапливающихся на современном дне океанов, не имеет кристаллического строения. В то время была широко распространена идея об аморфной природе составных частей многих глин (см. гл. 2); в значительной мере это было связано с отсутствием надежных методов исследования глин.

Применяя современные методы исследования, Ревелль [2] в 1936 г. и Корренс [3] в 1937 г. первыми обнаружили

¹ По этому вопросу см. новые данные в сборнике «Образование осадков в современных водоемах» (изд. АН СССР, 1954 г.), где содержатся результаты изучения современного осадкообразования в морских и континентальных водоемах Советского Союза, полученные в отделе сравнительной литологии Института геологических наук АН СССР под руководством академика Н. М. Страхова. — *Прим. ред.*

кристаллическое строение мелкозернистой глинистой фракции современных морских осадков. Корренс [3] и его сотрудники нашли, что во всех донных пробах, отобранных на судне «Метеор» в южной части Атлантического океана, присутствовала слюда (вероятно, иллит). В некоторых пробах глинистая фракция состояла (кроме слюды) преимущественно из каолинита, в других — из галлуазита и в нескольких пробах — из монтмориллонита. По этим данным была составлена карта распределения преобладающих глинистых минералов (слюда опущена из рассмотрения). Было обнаружено, что монтмориллонит распространен на сравнительно небольших участках, находящихся вблизи районов основной вулканической деятельности. Корренс отмечает, что применявшиеся им методы отличия галлуазита от каолинита были ненадежны, в связи с чем присутствие галлуазита в современных морских осадках пока еще нельзя считать точно установленным. Судя по данным Корренса, осадки южной части Атлантического океана представляют собой главным образом смеси глинистых минералов иллитового и каолинитового состава. Монтмориллонит, по видимому, ограничен определенными районами, но этот вывод ненадежен, так как обнаружить небольшие количества этого минерала при помощи методов, применявшихся в то время Корренсом, было весьма затруднительно.

Некоторые из собранных на «Метеоре» образцов представляли собой колонки керна; Корренс не нашел никаких изменений в составе глинистых минералов из различных участков таких колонок. Диагенетические изменения в глинистых минералах, входивших в состав исследованных образцов, также обнаружить не удалось.

Лейнц [4] при дальнейшем исследовании образцов, собранных на «Метеоре», отметил, что все образцы *синей глины* обнаружили слюду, а большинство из них также минералы каолинитового типа. В некоторых образцах синей глины был найден монтмориллонит. Все образцы глобигеринового ила содержали слюду, но лишь немногие обнаружили минералы из группы каолинита, который описан в отчете как галлуазит, и монтмориллонит.

Дитц [5] определил состав глинистых минералов для 39 образцов, отобранных в различных океанах. (Большинство образцов собрано экспедицией «Челленджер».) Дитц обнаружил иллит во всех изученных им образцах; в 23 из них он оказался преобладающим глинистым минералом. Иллит в большом количестве встречался в глинах глубоких морей. Каолинит, хотя и в меньшем количестве, чем иллит, присутствовал во всех образцах. В 9 из них, взятых сравнительно близко к берегу, он преобладал. Небольшие количества монтмориллонита, не обнаруженного в большинстве осадков глубоких морей, были найдены в прибреж-

ных пробах. Следует отметить, что надежные методы определения небольших количеств монтмориллонита в смесях слабо окристаллизованных материалов не были разработаны, когда Дитц проводил свою работу.

Дитц [5] доказал возможность образования иллита на морском дне в современных осадках. По его мнению, иллит образуется в значительной мере путем изменения монтмориллонита из исходного материала, унесенного в море.

Проведенные Ревеллем [6] исследования образцов, отобранных с судна «Карнеджи», показали, что наиболее мелкая глинистая фракция имеет кристаллическое строение. К сожалению, применявшиеся им методы анализа не позволили достоверно определить преобладающие глинистые минералы. В нескольких образцах был определенно найден каолинит или галлуазит, но большинство образцов, по данным Ревелля, состоит из «бейделлитоподобного» глинистого минерала. Повидимому, образцы Ревелля были в большинстве случаев смесями глинистых минералов, и во многих из них иллит являлся преобладающим глинистым минералом.

Бремлетт и Брэдли [7], исследуя пробы, отобранные в Северной Атлантике с судна «Лорд Кельвин», не определили точно состав глинистых минералов этих проб. Они указывают, что оптические свойства глинистой фракции сходны с оптическими свойствами бейделлита или гидрослюд. Вероятно, их образцы глин представляли смесь глинистых минералов, и иллит был важной составной частью если не всех, то многих из них.

Кьюнен [8] получил данные диффракции рентгеновских лучей для глинистой фракции нескольких образцов, отобранных с судна «Снеллиус» в районе Голландской Индии. Он обнаружил в каждом из исследованных образцов мусковит (вероятно, иллит), каолинит и монтмориллонит. Относительные количества глинистых минералов в разных образцах различны. Для корреляции состава глинистых минералов с типом осадка или океанографическими условиями было изучено слишком мало образцов.

Грим, Дитц и Брэдли [9] исследовали ряд образцов, отобранных Скриппсом в Калифорнийском заливе и в Тихом океане у берегов Калифорнии. Все образцы содержали иллит, монтмориллонит и каолинит; иллит обычно был наиболее обильным, а каолинит наименее обильным глинистым минералом. В некоторых образцах присутствовал, повидимому, глинистый минерал из группы хлорита. Исследованные глинистые минералы оказались сложными смесями, включающими смешанные кристаллы и механические смеси отдельных фаз. Вообще в современных осадках степень окристаллизованности ниже, размеры частиц меньше, а их срастания более тесны, чем в древних осадках, изученных этими авторами.

На основании полученных данных Грим и его сотрудники пришли к выводу, что каолинит в исследованных ими морских осадках очень медленно исчезает, изменяясь, вероятно, в иллит или в минерал группы хлорита. Согласно Гриму и другим, калий при этом извлекается накапливающимися осадками, большей частью «деградирующим иллитом» — иллитом, находящимся в результате процессов выветривания в среде с относительно низким содержанием калия. Магний также извлекается накапливающимися осадками, вероятно при образовании иллита или хлорита. Широкое распространение монтмориллонита указывает, что этот глинистый минерал не теряется полностью или быстро при диагенетических процессах.

Диагенетические процессы. Морская среда щелочная; никакого выщелачивания в ней нет; морская вода содержит значительное количество растворенного кальция. Подобные фациальные условия благоприятствуют скорее образованию монтмориллонитового, иллитового или хлоритового глинистого минерала, чем каолинита. По мнению Милло [10], изучавшего состав многих осадков, присутствие Ca^{++} препятствует образованию каолинита. Изучение процессов выветривания указывает, что каолинит не образуется из известковой первичной породы до тех пор, пока не будет удален весь карбонат.

Согласно Корренсу [11], в средах, в которых рН меньше 5, окись кремния нерастворима, а R_2O_3 относительно растворим. При значениях рН от 5 до 9 R_2O_3 очень незначительно растворим, а окись кремния становится все более и более растворимой, а при рН больше 9 растворимы и окись кремния и окись алюминия. Следовательно, при низких значениях рН в растворе будет мало окиси кремния, а каолинит, вероятно, является устойчивой формой. При более высоких значениях рН, большем количестве окиси кремния устойчивой формой в растворе, вероятно, будут глинистые минералы с более высокими отношениями окиси кремния к R_2O_3 .

Милло [10] показал, что золи окиси кремния относительно стойки и для флокуляции необходимо значительное содержание катионов, в то время как золи окиси алюминия не очень стойки, флокулируясь при относительно низком содержании катионов. Следовательно, по данным Милло, в среде с низким содержанием катионов будет значительное количество пригодной для реакции окиси алюминия; в результате образуется глинистый минерал, имеющий низкое отношение окиси кремния к окиси алюминия, например каолинит. В среде с высоким содержанием катионов количество пригодной для реакции окиси кремния будет сравнительно большим вследствие флокуляции окиси алюминия; в результате получится глинистый минерал с высоким отношением окиси кремния к окиси алюминия, например монтмориллонит.

Илы сухопутного происхождения, принесенные в море из многих районов, состоят в значительной степени из так называемого деградирующего иллита, деградирующего хлорита и каолинита. Деградирующие минералы представляют собой материалы, из которых частично вынесены щелочи и щелочные земли, но выщелачивание недостаточно для превращения их в новые минералы. Деградирующие минералы имеют недостаток щелочей и щелочных земель и быстро адсорбируют имеющийся калий и магний, что способствует росту совершенства слюдястых структур. Вероятно, подобное восстановление слюд представляет собой наиболее значительное, достаточно быстро осуществляемое диагенетическое изменение.

Повидимому, хлорит и иллит стремятся образоваться в процессе диагенеза в условиях моря из других минералов. Так, иллит, вероятно, образуется из монтмориллонита, хлорит — из каолинита и монтмориллонита, глауконит — из различных минералов. Эти изменения, связанные, возможно, с достаточно большими изменениями в атомных структурах, происходят сравнительно медленно. Так, диагенетическое изменение каолинита может быть столь медленным, что оно часто наблюдается и в древних морских осадках.

Морские условия меняются от окислительных к восстановительным в зависимости от топографии дна океана и, следовательно, от движения воды, скорости седиментации и некоторых других факторов. Каким образом изменение от окислительных условий к восстановительным влияет на диагенетические процессы, точно неизвестно. Возможно, окислительные условия, стремясь закрепить R_2O_3 в относительно инертной форме, замедляют диагенетические изменения.

Изменения концентрации калия и магния также оказывают воздействие на диагенез. Недостаток щелочей и щелочных земель замедляет образование слюд. Следует ожидать, что диагенетические изменения должны быть наиболее сильными вблизи берега, где осадки впервые попадают в морскую среду. Особенности морской среды и диагенеза в ней таковы, что изменения в характере исходной породы могут отразиться на осадконакоплении [12]. Например, каолиновые морские отложения указывают на наличие каолиновых материнских пород в областях сноса, поскольку каолинит не образуется в море, а также на сравнительно быстрый характер накопления осадков, так как каолинит сохранился в среде, в основном неблагоприятной для него.

Полностью слюдястые морские осадки указывают на области сноса, дающие мало каолинита, или на чрезвычайно медленное накопление осадков. Вероятно, исходная порода, содержащая

значительное количество каолинита, дала морской осадок, в котором сохранилось некоторое количество каолинита.

Глауконит. Глауконит представляет собою довольно оригинальный иллитовый тип (см. стр. 68) глинистого минерала, образовавшийся путем морского диагенеза. Многие исследователи отмечали частую ассоциацию глауконита с органическими остатками; было сделано заключение, что для образования этого минерала необходимо присутствие органического вещества.

Согласно Галлихеру [13], глауконит частично является продуктом изменения биотита, причем такое изменение имеет место в восстановительных условиях и при медленном отложении. При более быстром отложении, когда изменение происходит до погребения, сохраняется биотитовая слюда. Хендрикс и Росс [14] приводят литературные данные, указывающие, что в морской среде и другие минералы, кроме биотита, могут изменяться в глауконит.

Хаддинг [15] весьма детально исследовал глауконит. По его данным, этот минерал встречается не только в виде многочисленных больших округлых зерен, но также в виде хлопьев и пигментирующего вещества. Глауконит образуется в мелком море, в спокойной воде, которая содержит мало кислорода, в условиях незначительного накопления обломочного материала и часто в периоды отрицательной седиментации. В настоящее время глауконит образуется у берегов, где поблизости нет значительных рек и где отложение идет медленно (Ревелль [2]).

Хендрикс и Росс [14] после тщательного исследования различных по составу глауконитов пришли к выводу, что этот минерал образуется в восстановительной среде, поддерживаемой жизнедеятельностью бактерий. При этом среда, вероятно, останется неизменной в течение длительного периода времени. Постоянное содержание магния и довольно постоянное отношение Fe^{3+} к Fe^{++} указывают, что для образования глауконита требуется присутствие определенного количества магния и определенный окислительно-восстановительный потенциал. Отношение Na^+ к K^+ в межслоевых положениях в структуре глауконита довольно определенное, и, возможно, для образования этого минерала необходима известная концентрация этих ионов в растворе.

Следовательно, глауконит образуется в процессе морского диагенеза в периоды медленной или отрицательной седиментации и в сравнительно мелкой воде. Кроме того, для его образования требуются особые восстановительные условия и определенная концентрация магния и щелочей.

Неморская среда. Озерные отложения. Данные о глинистых минералах в современных неморских осадках очень скудны. Кутберт [16] показал, что иллит является преобладающим глинистым минералом в осадках, накапливающихся в озере Эри.

В осадках пресноводных озер наблюдается мало диагенетических изменений, и они в основном отвечают исходному материалу, поступающему в озеро. Возможно, в озерной среде, где имеется движение воды сквозь осадки и последующее удаление некоторого количества щелочей и щелочных земель, развивается такой диагенетический минерал, как каолинит. Образование каолинита наблюдается, как правило, в озерах, в которых не происходит накопления извести. Известь, накапливающаяся в озере, препятствует образованию каолинита; диагенетические изменения в связи с этим очень незначительны. В соленых озерах глинистые минералы группы монтмориллонита и иллита образуются за счет любого поступившего материала. Исследования Де Лаппарана [17], Милло [10] и автора (работа не опубликована) показывают, что в современных осадках, накапливающихся в сухих пустынных бассейнах, часто находят сепиолит-аттапульгитовые минералы. Вероятно, образование этих минералов обусловлено особым составом воды и главным образом высоким содержанием в ней магния.

Речные отложения. Холмс и Хирн [18] исследовали состав глинистых минералов современного аллювия, отложенного рекой Миссисипи и ее притоками; результаты этих исследований приведены в табл. 45.

Таблица 45

Минералогический состав аллювиального материала, отложенного рекой Миссисипи и ее притоками, по Холмсу и Хирну [18]

	Каолинит	Монтмориллонит	Иллит
	в %		
Восточные притоки: реки Огайо, Камберленд, Теннесси, Дакк и Клинич	10—20	10—15	65—75
Река Миссисипи	5—15	25—45	40—60
Западные притоки: реки Милк, Йеллоустон, Миссури, Плетт и Арканзас	10—20	20—45	40—60

Глинистые минералы в речных осадках отражают состав пород, из которых они происходят. Согласно данным Холмса и Харна, относительно большее количество монтмориллонита наблюдается в западных притоках реки Миссисипи, получающих свой материал из сухих районов, благоприятствующих образованию монтмориллонитовых почв.

Если сами реки в какой-то степени оказывают выщелачивающее действие, может образоваться каолинит. В противном случае любые диагенетические изменения будут незначительны.

Ледниковые отложения. Почвоведрами проведено значительное количество исследований состава ледниковых отложений Северной Америки. В невыветрелой валунной глине и лессе-преобладающим глинистым минералом является иллит, часто со значительным количеством хлорита. Иногда присутствуют в небольших количествах каолинит и монтмориллонит.

Состав ленточных ледниковых озерных осадков недостаточно хорошо изучен, но Кулинг [18а] показал, что в некоторых ленточных осадках Канады преобладающим глинистым минералом является иллит; в темных слоях в отличие от светлых присутствует также монтмориллонит.

ДРЕВНИЕ ОСАДКИ

Был исследован состав глинистых минералов из осадков различного геологического возраста, образовавшихся в различных условиях. К сожалению, многие из этих анализов неполны, так как в них были определены лишь преобладающие глинистые минералы. Однако имеющихся данных достаточно для определения в первом приближении связи между составом глинистых минералов и условиями их образования.

Зависимость между составом глинистых минералов и условиями образования. Милло [10] опубликовал результаты полных анализов глинистых минералов обширного ряда осадков из восточной Франции и прилегающих районов Германии и Швейцарии; условия образования этих осадков хорошо установлены по палеонтологическим и стратиграфическим признакам. Милло нашел, что в осадках *морского происхождения* неизменно присутствует иллит, составляя от 50 до 100% всех присутствующих в них глинистых минералов. Иллит особенно обилен в известковых морских осадках, где он составляет от 70 до 100% всех глинистых минералов. Часто встречается каолинит в количестве до 50%. По мнению Милло, известковые осадки, вероятно, имеют мало каолинита или совсем его не имеют, так как кальций стремится воспрепятствовать образованию этого глинистого минерала. Есть указания, что некоторое количество каолинита имеется в морских осадках, содержащих пирит. Хлорит и вермикулит часто присутствуют в осадочных породах как второстепенные составные части.

Из 26 образцов осадочных пород *лагунного происхождения* в 19 образцах преобладающим глинистым минералом является иллит, в 4 — монтмориллонит, в 3 — аттапульгит-сепиолит. Хлорит и вермикулит часто представляют второстепенные составные части.

Каолинит полностью отсутствовал в 19 образцах; в остальных его количество не превышало 30%. Вероятно, осадки, содержащие аттапульгит-сепиолит, образовались в озерных, а не в лагунных условиях.

В осадках *озерного происхождения*, накопившихся в озере, которое содержало «агрессивную» воду (т. е. в осадках имело место вымывание щелочей и щелочных земель вследствие активного движения воды сквозь осадки или вследствие сравнительно низкого рН воды), преобладающим глинистым минералом является каолинит. В таких осадках общее содержание иллита, хлора и монтмориллонита находится в пределах от 0 до 30%.

В осадках озерного происхождения с водами «неагрессивного» типа, где накоплению солей и карбонатов благоприятствуют незначительное движение воды и (или) относительно щелочная вода, преобладающими глинистыми минералами являются иллит, монтмориллонит и сепиолит-аттапульгит. Последний особенно преобладает в осадках, накапливающихся в озерах сухих пустынь.

Зависимость между характером глинистых минералов и геологическим возрастом. Проведенные в лаборатории автора анализы многих древних осадков из США и других мест показали, что монтмориллонит обычно отсутствует в осадках более древних, чем мезозойские. Лишь в нескольких докембрийских пластах был встречен бентонит. Этот вопрос имеет большое значение, так как монтмориллонит обилен во многих мезозойских и кайнозойских осадках, в современных морских осадках и в современных продуктах выветривания.

Вероятно, метаморфические процессы вызывают изменение монтмориллонита в минерал типа слюды. Следовательно, он не может сохраниться в более древних осадках. При полном разрушении структуры монтмориллонита и удалении *всей* воды из пространства между элементарными слоями регидратация минерала затрудняется и он приобретает свойства слюды. Далее с течением времени монтмориллонит, вероятно, медленно адсорбирует калий и магний из грунтовых вод, которые могли, в свою очередь, получить эти составные части от разлагающихся железисто-магнезиальных минералов и полевых шпатов. Адсорбция калия и магния способствует переходу монтмориллонита в минерал группы слюд. Таким образом, вследствие дегидратации, обусловленной уплотнением, монтмориллонит с течением времени изменяется и переходит в слюды.

Однако отсутствие монтмориллонита в древних осадках можно объяснить по-другому. Повидимому, некоторые периоды времени и некоторые участки в геологическом прошлом были особенно благоприятны или особенно неблагоприятны для образования

монтмориллонита. Так, меловые отложения Великих Равнин и побережья Мексиканского залива в США содержат значительные количества бентонитовых и монтмориллонитовых глинистых сланцев. Образование пепла, в процессе диагенеза превратившегося в монтмориллонит, связано с вулканической деятельностью, имевшей место во время накопления этих осадков. Милло [10] исследовал большое количество меловых осадков Франции и обнаружил в них мало монтмориллонита. Таким образом, обилие монтмориллонита в некоторых древних осадках зависит от особых, относительно локальных условий.

В настоящее время монтмориллонит образуется во многих почвах. Поэтому глинистый материал, накапливающийся в районах аккумуляции, а следовательно, и молодые осадки, как правило, имеют высокое содержание монтмориллонита. Вероятно, так было не всегда в геологическом прошлом. Периоды, характеризующиеся слабой вулканической деятельностью, большим количеством выпадающих осадков и (или) большими участками латеритного выветривания, должны были дать незначительное количество монтмориллонита. При изменении условий выветривания и (или) вулканической деятельности на больших площадях или на ограниченных участках будет изменяться количество монтмориллонита в осадках определенного геологического периода или определенного географического района.

На основании имеющихся данных можно предположить, что каолинит также менее обилен в очень древних осадках, чем в осадках, отложившихся позже, скажем, в девоне. Отсутствие каолинита в древних осадках обусловлено, повидимому, процессами метаморфизма, а также адсорбцией щелочей и щелочных земель с образованием слюд. Возможно, процесс происходит гораздо медленнее, чем изменение монтмориллонита в слюды.

Так как монтмориллонит и каолинит часто отсутствуют в более древних осадках, последние должны состоять в значительной мере из иллитового и хлоритового типов глинистых минералов. Минералы группы аттапульгит-сепиолита также встречаются только в сравнительно молодых осадках. О распределении вермикулита в осадках не имеется никаких сведений. Галлуазит обычно отсутствует в осадочных породах; возможно, он встречается в ассоциации с некоторыми углями. Было высказано предположение, что галлуазитовые минералы под действием метаморфизма изменяются в каолинит, но мы не имеем определенных данных по этому вопросу.

Зависимость между характером глинистых минералов и литологией. *Глинистые сланцы.* Иллит является преобладающим глинистым минералом во многих глинистых сланцах, возможно в большинстве из них. Часто присутствует хлорит, а многие глини-

стые сланцы мезозойского или более молодого возраста содержат монтмориллонит. Каолинит представляет собой обычную составную часть некоторых глинистых сланцев, но, как правило, он присутствует в небольших количествах. В глинистых сланцах со сравнительно высоким содержанием каолинита слоистость обычно бывает плохо развита.

Метаморфические сланцы. Преобладающей составной частью исследованных метаморфических сланцев являются слюдистые глинистые минералы. Фэрбэрн [19] указал на присутствие каолинита в некоторых метаморфических сланцах и нашел, что каолинитовые метаморфические сланцы имеют сравнительно плохо выраженную слоистость.

Повидимому, иллитовые и хлоритовые глинистые минералы имеют более совершенную окристаллизованность в метаморфических сланцах, чем в глинах. Это связано с тем, что глинистые минералы в метаморфических сланцах состоят из элементарных слоев, ориентированных более правильно и обладающих меньшим числом структурных дефектов. Рост совершенства кристаллов, развившихся при метаморфизме иллита, приводит к образованию вещества, приближающегося, в зависимости от первоначального состава и структуры иллита, к мусковиту или биотиту.

Нет никаких данных о наличии монтмориллонитовых, аттапульгит-сепиолитовых или галлуазитовых глинистых минералов в метаморфических сланцах. Возможно, в некоторых сланцах встречается вермикулит, но обычно трудно установить, не является ли он продуктом изменения.

Глины. Описаны осадочные породы, которые могут быть названы глинами. Они, по существу, содержат отдельные глинистые минералы в чистом виде. В таких осадках описаны любые комбинации различных глинистых минералов, за исключением смесей каолинита с сепиолит-пальгорскитом.

Нижняя глина (underclay). Многие угольные пласты, особенно пласты каменноугольного возраста, непосредственно подстилаются неслоистой углистой глиной, характеризующейся многочисленными небольшими трещинами с плоскостями скольжения. Такая порода, часто называемая нижней глиной, содержит или каолинит, или иллит, или смесь этих глинистых минералов. Если нижняя глина известковая, единственным глинистым минералом, входящим в ее состав, бывает иллит [20].

Бриндли и Робинсон [21] показали, что английские нижние глины содержат разновидность слабо окристаллизованного каолинита. Каолинит из пластичных нижних глин Иллинойса также относится к слабо окристаллизованной разновидности. В некоторых случаях в нижних глинах были найдены очень небольшие количества диккита [22], который не мог иметь обычное для этого минерала гидротермальное происхождение. Его генезис неясен.

Огнеупорная глина (флинтклей — flintclay). Огнеупорная глина представляет собой плотную, твердую, нешлаковывающуюся, массивную, непластичную глину. Свойства ее сходны со свойствами кремня. Огнеупорная глина часто ассоциирует с нижними глинами, но для нее известны также и другие условия залегания (например, в ассоциации с диаспоровыми глинами Миссури, см. стр. 422). Огнеупорные глины состоят из хорошо окристаллизованного каолинита; частицы имеют чрезвычайно малый размер. Иногда можно наблюдать избыток окиси кремния и (или) окиси алюминия, которые, возможно, служат для цементации каолинитовых частиц. Во многих случаях факторы, придающие огнеупорным глинам их определенные физические свойства, не установлены.

Известняки и доломиты. При исследовании 35 образцов палеозойских известняков из штата Иллинойс, США [23], во всех образцах был обнаружен иллит. Каолинит в небольших количествах присутствовал в 17 образцах. Монтмориллонит совсем не был обнаружен, но анализы производились до развития метода определения монтмориллонита при помощи гликоля, и небольшие количества этого минерала, вероятно, были пропущены.

Определение глинистых минералов в известняках и доломитах особенно трудно, так как при растворении в кислотах карбоната часто растворяются некоторые глинистые минералы (см. стр. 346—349).

Угли. Хикс и Нагельшмидт [24] показали, что преобладающим глинистым минералом в английских углях являлся двухслойный минерал, по видимому галлуазит в антрацитах и каолинит в битуминозных углях. Это соотношение трудно понять, так как оно противоречит обычному представлению о переходе галлуазита в каолинит при метаморфизме. В английских углях присутствует также некоторое количество иллита. Узловатые и кровельные сланцы, залегающие в углях, в значительной степени состоят из иллита, содержащего в межслойных положениях некоторое количество натрия. Согласно Нагельшмидту, содержание натрия в иллите уменьшалось приблизительно от 1,8 до 0,6% в зависимости от снижения сортности угля.

К. Энделл и Д. Энделл [25] показали, что иллит является преобладающим глинистым минералом в германских углях. По данным этих авторов, существенных изменений глинистых минералов в зависимости от качества углей не наблюдается.

Каолинит является господствующим глинистым минералом в иллинойсских углях как в трещинах и пустотах, так и в самом угле (Болл [26]). В этих углях обычно присутствует сравнительно небольшое количество иллита.

Соляные отложения. Сведения, содержащиеся в неопубликованной работе автора, в исследованиях Милло [10] и Де Лаппа-

рана [17], показывают, что в глинистых осадках, связанных с соляными отложениями, часто встречаются сепиолит-пальгорскит-аттапульгитовые минералы, а также монтмориллонитовые и иллитовые глинистые минералы. Часто глинистые минералы в таких осадках бывают плохо окристаллизованы и их точное определение затруднительно.

Кун [27] исследовал состав соляных отложений Цехштейна, Германия. Он обнаружил, что из глинистых минералов иллит является преобладающей составной частью и имеет диагенетическое происхождение. Окристаллизованность иллита в этих осадках очень низка.

Валунные глины (тилл — till). В ледниковых валунных глинах можно найти любой глинистый минерал в зависимости от характера исходного материала, так как при переносе и отложении не было, по существу, никакого изменения глинистых минералов. Можно ожидать, что древние валунные глины имеют относительно более высокое содержание слюды, так как позднейшие метаморфические изменения, вероятно, происходили в направлении образования хорошо окристаллизованных слюд из любой деградированной слюды или монтмориллонита. Возможно, в них распространен каолинит, если глины не слишком древние или не были подвергнуты сильному метаморфизму.

Подробно изучалась плейстоценовая валунная глина Северной Америки; преобладающим минералом в ней оказался иллит. Хлорит, монтмориллонит и каолинит хотя присутствуют часто, но имеют подчиненное значение.

Гумботил (gumbotil) — продукт выветривания валунной глины, найден на поверхности некоторых довисконсинских валунных глин в Северной Америке. Он содержит иллит, а также значительно большие количества монтмориллонита и иногда каолинита, чем обычная валунная глина. Гумботил обнаруживает более высокое содержание глинистых минералов, чем невыветрелая валунная глина, в результате концентрации коллоидального вещества движущимися к низу водами.

Фуллерова земля (Fuller's earth). Это название применяется ко всякому природному землистому веществу, обесцвечивающему минеральные или растительные масла в такой степени, чтобы иметь практическое значение. Это название в его обычном применении в настоящее время не имеет ни генетического, ни минералогического значения. Однако в Англии *Fuller's earth* является стратиграфическим термином для определения пластов, давно используемых в качестве промышленных отбеливающих глин. Известны фуллеровы земли, состоящие из аттапульгита [28], монтмориллонита [29] и каолинита [30]. Некоторые тонкозернистые илы с относительно низким содержанием глины также имеют высокую обесцвечивающую способность. С другой стороны, известно много

илов и глин, состоящих из монтмориллонита, каолинита и, возможно, аттапульгита, которые не являются фуллеровыми землями.

Разные глинистые вещества. В этом разделе будут рассмотрены происхождение и условия залегания глинистых минералов в глинистых веществах специфического происхождения или таких, происхождение которых установлено не вполне точно.

Бентонит. Термин «бентонит» был впервые применен Найтом [31] к особой сильно коллоидальной пластичной глине, найденной близ форта Бентон в меловых слоях Вайоминга. Характерной особенностью бентонита является его способность разбухать при помещении в воду. При этом объем бентонита в несколько раз увеличивается и он образует тиксотропные гели с водой даже тогда, когда количество бентонита в таких гелях сравнительно мало. Хьюэтт [32] показал, что эта глина образовалась при изменении вулканического пепла *in situ*. Росс и Шеннон [33] при изучении ряда глин, образовавшихся путем изменения вулканического пепла, предложили термин «бентонит» употреблять только для глин, образовавшихся при изменении вулканического пепла *in situ*. Они указали, что такие глины состоят в значительной степени из монтмориллонитовых глинистых минералов и являются обычно высоко коллоидальными и пластичными. Термин «бентонит», применяемый теперь многими минералогами и геологами, не имеет никакого отношения к физическим свойствам глины.

Приблизительно до 1930 г. бентонит, кроме Вайоминга, был обнаружен еще в некоторых местах; до 1940 г. термин «бентонит», особенно в промышленности, был синонимом породы из Вайоминга. Даже теперь (1951 г.) под бентонитом часто подразумевают высоко пластичную коллоидальную набухающую глину безотносительно к характеру ее происхождения. Так, монтмориллонитовая глина с острова Понца, Италия, обычно называется бентонитом, хотя она, по видимому, имеет гидротермальное происхождение.

Вследствие большого промышленного значения бентонита начиная приблизительно с 1930 г. во всех частях земного шара производятся поиски его, и теперь глины, состоящие в значительной степени из монтмориллонита и образовавшиеся *in situ* путем изменения вулканического пепла, обнаружены почти во всех странах и в породах весьма различных возрастов. Бентониты особенно широко распространены в третичных отложениях, например в Калифорнии, на побережье Мексиканского залива в США, в Италии и в Новой Зеландии, а также в верхнемеловых породах в районах побережья Мексиканского залива и Великих Равнин в США, в Англии, Германии и Канаде. Породы более древние, чем меловые, по видимому, содержат мало бентонита. В палеозойских породах (например, в ордовичских отложениях в Иллинойсе и в Аппала-

чах) найден так называемый метабентонит. В таком метабентоните монтмориллонит обычно бывает почти полностью разрушен уплотнением и метаморфизмом; поэтому минерал набухает очень мало и глина не обладает обычными высоко коллоидальными свойствами бентонита.

Вулканический пепел — исходное вещество бентонитов — может быть обнаружен благодаря наличию в глине реликтовых пепловых структур, а также присутствию ряда неглинистых минералов (полевые шпаты, биотит, роговая обманка и т. д.), характерных для изверженных пород.

Мощность пластов бентонита колеблется от долей сантиметра до нескольких метров. Слои, мощность которых превышает 3 м, редки, но известно несколько пластов, мощность которых достигает 15 м. Глина, названная бентонитом, которая имеет гидротермальное происхождение, найдена в неправильных массах, без какого-либо напластования. Цвет бентонита от белого до серого, желтый, зеленый, синий и черный, но чаще всего желтый или желтовато-зеленый. Часто на выветрелой поверхности развивается желтый цвет, и выветрелая порода может иметь физические свойства, совершенно отличные от свойств свежей породы. На выветрелой поверхности развивается характерная петельчатая структура вследствие набухания и сокращения при смачивании и высушивании. Это позволяет легко распознать бентонит в поле. Свежий бентонит часто имеет характерный восковой вид. На воздухе часто развивается характерная система трещин, связанная с сокращением при высушивании, которую называют «загадочная пила» (jigsaw puzzle).

Известны бентониты, переслаивающиеся с глинистыми сланцами, известняками и песчаниками. Вероятно, чаще всего такие образования находят в толще морских осадков. Иногда бентонит непосредственно подстилается твердым кремнистым слоем; возможно, обогащение окисью кремния подстилающего слоя способствует образованию бентонита.

Как указывалось выше, преобладающим глинистым минералом, входящим в состав бентонитов, является монтмориллонит. Во многих бентонитах присутствуют и другие глинистые минералы, в частности иллит и каолинит; количество последних нередко достигает 50% от всех глинистых минералов образца. Кроме того, бентониты содержат переменные количества различных неглинистых минералов. Некоторые бентониты представляют собой, по существу, чистый монтмориллонит, но неглинистых минералов в них редко бывает меньше 10%. В бентонитах обнаружен кристобалит [34] (до 30%). Этот минерал часто смешан с монтмориллонитом и трудно поддается определению; возможно, он был пропущен во многих минералогических анализах бентонитов. Кристобалит, несомненно, образовался из пепла одновременно с

монтмориллонитом. В нескольких случаях в бентонитах были найдены цеолиты [35] в тесной ассоциации с монтмориллонитом.

Состав самого монтмориллонита значительно меняется в различных бентонитах, как показали Росс и Хендрикс [36]. Изменения могут наблюдаться в самой решетке монтмориллонита, а также могут быть связаны с природой обменных катионов. Наблюдаются значительные различия в относительном содержании магния и железа и в отношении R_2O_3 к окиси кремния. Таким образом, у бентонитов следует ожидать значительных различий в заполнении кремнекислородного слоя. Что касается обменных катионов, большинство описанных бентонитов имеет Ca^{++} в качестве наиболее распространенного иона. Известно всего лишь несколько бентонитов, имеющих Na^+ в качестве преобладающего обменного иона; характерным примером таких бентонитов является вай-эмпингский бентонит. Было отмечено несколько бентонитов, несущих H^+ или K^+ в качестве преобладающих обменных ионов. Иногда как обменный ион присутствует Mg^{++} в сравнительно небольших количествах, в частности, когда преобладающим обменным ионом является Ca^{++} .

Имеющиеся данные указывают на наличие пластов вулканического пепла, не изменившегося в бентонит. Вероятно, для образования бентонита необходимо, чтобы пепел попал в воду. Состав воды (т. е. пресная она или соленая), несомненно, важен для определения возможности образования и точного характера монтмориллонита. Многие бентониты связаны с морскими отложениями, следовательно, изменение пепла в бентонит происходит в морской воде. Может ли такое изменение иметь место в более соленых водах или в пресной воде, пока не выяснено. Состав пепла также является важным фактором. Повидимому, пепел должен содержать некоторое количество MgO , так как пепел, лишенный окиси магния, не изменяется в монтмориллонит.

Имеющиеся данные убедительно показывают, что изменение пепла в монтмориллонит происходит вскоре после его накопления или почти одновременно с накоплением. Изменение в большинстве случаев не является более поздним процессом и определенно не является процессом выветривания. В штате Миссисипи, США, меловые бентониты часто постепенно и без перерыва переходят (снизу вверх) в глауконитовые пески. Нижняя часть песков содержит округлые включения бентонита. Таким образом, песок начал отлагаться уже после образования бентонита.

Процесс образования монтмориллонита является, по существу, девитрификацией природного стекла пепла и кристаллизацией монтмориллонита. Вероятно, пепел содержит избыток окиси кремния и щелочей. В некоторых случаях окись кремния остается в глине и дает начало кристобалиту. Избыток окиси кремния также является источником свободной окиси кремния в твердых крем-

нистых слоях, непосредственно подстилающих многие бентониты. Избыточные щелочи и щелочные земли, вероятно, растворяются в воде и уносятся. Характер заселения положений обменных катионов зависит от состава исходной воды и щелочей и щелочных земель из пепла, растворившихся в воде.

Бентониты обладают важными свойствами, придающими им большую промышленную ценность. Их используют при обесцвечивании масел, для изготовления катализаторов, сцепления формовочных песков, изготовления буровых грязей, необходимых при бурении нефтяных скважин, и во многих других менее важных случаях. Свойства отдельных бентонитов различны, и не все бентониты пригодны для промышленного использования. Свойства некоторых бентонитов часто делают их особенно важными для какой-либо определенной отрасли промышленности. Так, вайомингский тип бентонита превосходен для буровых грязей и в литейном деле (формовочные пески), но не имеет никакого значения для обесцвечивания масел или изготовления катализаторов. Некоторые бентониты из штата Миссисипи, США, хороши для обесцвечивания глин и для применения в литейном деле, но не представляют никакой ценности для буровых грязей. Свойства бентонитов зависят в основном от состава входящего в них монтмориллонита и характера обменных ионов. Факторы, контролирующие свойства бентонитов, изучены еще мало, и этот вопрос не может быть рассмотрен здесь сколько-нибудь обстоятельно. Однако можно привести некоторые примеры зависимости свойств бентонитов от их состава. Очень сильно набухающие и высоко коллоидальные бентониты имеют Na^+ в качестве главного обменного катиона (например, бентонит из Вайоминга). Присутствие Na^+ не является, повидимому, единственной причиной, обуславливающей свойства вайомингской глины. Некоторые глины, обработанные так, что они имеют Na^+ основным обменным катионом, не обладают полностью свойствами вайомингской породы. Другая причина, обуславливающая характерные свойства вайомингского бентонита, заключается в особенностях решетки монтмориллонита, входящего в его состав.

Для изготовления катализаторов необходимы бентониты с монтмориллонитом, имеющим низкое содержание железа. Обесцвечивающие глины несут обычно Ca^{++} и (или) Mg^{++} в качестве обменных катионов. Кроме того, большое значение имеет сам монтмориллонит, так как хорошие обесцвечивающие глины не всегда могут быть приготовлены посредством простой реакции ионного обмена. Монтмориллонитовые глины, несущие Na^+ или Ca^{++} , добавляются в формовочные пески для литейного дела, но они имеют в таких песках совершенно иные свойства. Так, натриевый монтмориллонит дает относительно высокую прочность в сухом состоянии и более низкую прочность в сыром состоянии,

тогда как кальциевый монтмориллонит дает высокую прочность в сыром состоянии и более низкую прочность в сухом состоянии.

Глины с высоким содержанием алюминия и железа. В настоящей книге породы с высоким содержанием алюминия или железа, такие, как бокситы и латериты, детально не рассматриваются, поскольку имеются работы [37—39], специально посвященные этим вопросам. Обычным глинистым минералом, связанным с отложениями окисей или гидроокисей алюминия и железа, является каолинит. В некоторых глинах с высоким содержанием окиси алюминия отмечен галлуазит, но, возможно, за галлуазит был принят слабо окристаллизованный каолинит. Повидимому, в таких породах бывает каолинит двоякого происхождения: один образовался раньше гидратов и представляет исходную породу, из которой возникло значительное количество гидрата окиси алюминия, и другой [41], образовавшийся после возникновения гидратов окиси алюминия посредством реакции окиси кремния с такими гидратами.

Особенно характерным типом глины с высоким содержанием окиси алюминия является диаспоровая глина и глина бурлей из штата Миссури, в которой каолинит находится совместно с диаспором. Происхождение этих глин неясно. По мнению МакКуина [42] и Аллена [40], они образовались при выщелачивании, которое связано с развитием карстовых воронок. Генетическая связь каолинита с диаспором неясна.

Галлуазитовые отложения индианского типа. Залежи галлуазита близ Бедфорда, Индиана, впервые изученные Логеном [43], а позже весьма детально Каллаганом [44], представляют собой тип месторождений галлуазита, известный и в некоторых других местах. Галлуазит встречается здесь в виде линз и заполнений пустот у контакта мэнсфильдского песчаника пенсильванского возраста с подстилающими честерскими кластическими породами. По данным Каллагана, галлуазит образовался из грунтовых вод путем осаждения из растворов, заимствовавших кремнезем и глинозем из остаточных почв, залегающих на честерских отложениях. Образование галлуазита происходило в послемэнсфильдское время. Считалось, что природные воды были кислыми благодаря наличию сульфата, полученного от окисления пирита в мэнсфильдском песчанике.

Галлуазит местами сравнительно чист, но часто находится в смеси со значительным количеством алунита. Иногда глина подобного типа содержит P_2O_5 ($10\% \pm$), который концентрируется в минерале, в структурном отношении сходном с алунитом. Некоторые галлуазиты содержат аллофан.

Супергенные каолиновые отложения. Залежи супергенного каолинита часто находятся в ассоциации с металлоносными сульфидными рудными телами. Такие глины образуются во время

движения (вниз) кислых вод, образовавшихся при окислении сульфидов. Условия происхождения супергенного каолинита, повидимому, совершенно сходны с указанными выше условиями происхождения галлуазита индианского типа. Почему в одном случае образуется галлуазит, а в другом каолинит — неизвестно.

Глинистые минералы изверженного происхождения. В литературе описаны месторождения глинистых минералов в изверженных породах; это заставляет предполагать, что некоторые глинистые минералы могут встречаться в виде первичных изверженных компонентов. Так, Розетти [45] описал ассоциацию аноксита и кристобалита в сферолитах риолита из Сардинии, имеющую, повидимому, изверженное происхождение. Прайдер и Коул [46] описали некоторые глинистые минералы в лампроите из Западного Кимберлея, Австралия; по их мнению, эти минералы имеют позднее магматическое происхождение.

Очевидно, уверенно провести границу между глинистыми минералами гидротермального происхождения и глинистыми минералами, возможно, изверженного происхождения трудно. Повидимому, нет оснований считать, что глинистые минералы не могли образоваться непосредственно в некоторых изверженных породах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Murray J., Renard A. F., Reports on deep-sea deposits based on specimens collected during the voyage of H. M. S. «Challenger» in the year 1872—1876, *Challenger Reports* (1891).
2. Revelle R., Marine bottom samples collected in the Pacific Ocean by the «Carnegie» on its seventh cruise, *Ph. D. thesis, Univ. of California*, 1936.
3. Correns C. W., et al., Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans, Deutsche atlantische expedition «Meteor» 1925—1927, *Wiss. Ergeb.*, 3, Teil 3 (1937).
4. Leinz V., Die Mineralfazies der Sediments des guinea Backens, Deutsche atlantische expedition «Meteor» 1925—1927, *Wiss. Ergeb.*, 3, Teil 3, 245—262 (1937).
5. Dietz R. S., Clay minerals in recent marine sediments, *Ph. D. thesis, Univ. of Illinois*, 1941.
6. Revelle R., Scientific results of cruise VII of the Carnegie during 1928—1929, *Carnegie Inst. Wash. Pub.* 556 (1944).
7. Bramlette M. N., Bradley W. H., Geology and biology of North Atlantic deep sea cores between Newfoundland and Ireland, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 196A (1940).
8. Keunen P. H., The «Snellius» expedition in the eastern part of the Netherland East Indies, V, pt. 3, Brill, Leiden, 1943.
9. Grim R. E., Dietz R. S., Bradley W. F., Clay mineral composition of some sediments from the Pacific Ocean off the California coast and the Gulf of California, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 60, 1785—1808 (1949).

10. Millot G., Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses, *Geol. Appliq. et Prosp. Min.*, **2**, Nancy, France (1942).
11. Correns C. W., Barth T. F., Eskola P., Die Entstehung der Gesteine, Julius Springer, Berlin (1939).
12. Grim R. E., The depositional environment of red and green shales, *J. Sediment. Petrol.*, **21**, 226—232 (1951).
13. Galliher E. W., Glauconite genesis, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **46**, 1351—1366 (1936).
14. Hendricks S. B., Ross C. S., Chemical composition and genesis of glauconite and celadonite, *Am. Min.*, **26**, 683—708 (1941).
15. Hadding A., The pre-quatertiary rocks of Sweden, IV, Glauconite and glauconite rocks, *Medd. Lunds. Geol.-Min., Inst.*, **51** (1932).
16. Cuthbert F. L., Clay minerals in lake Erie sediments, *Am. Min.*, **29**, 378—388 (1944).
17. De Lapparent J., Structure et origine des terres naturelles susceptibles d'être utilisées pour la décoration des huiles minérales, *Compt. Rend. Congr. Mondial Pétrole Congr., Paris* (1937).
18. Holmes R. S., Hearn W. E., Chemical and physical properties of some of the important alluvial soils of the Mississippi drainage basin, *U. S. Dept. Agr. Tech. Bull. 833* (1942).
- 18a. Cooling L. F., личное сообщение.
19. Fairbairn H. W., X-ray petrology of some fine-grained foliated rocks, *Am. Min.*, **28**, 246—256 (1943).
20. Grim R. E., Allen V. T., Petrology of the pennsylvanian underclay of Illinois, *Bull. Geol. Soc. Am.*, **49**, 1485—1513 (1938).
21. Brindley G. W., Robinson K., X-ray study of some kaolinitic fireclays, *Trans. Ceram. Soc., (Engl.)* **46**, 49—62 (1947).
22. Honess A. P., Williams F. J., Dickite from Pennsylvania, *Am. Min.*, **20**, 462—466 (1935).
23. Grim R. E., Lamar J. E., Bradley W. F., The clay minerals in Illinois limestones and dolomites, *J. Geol.*, **45**, 829—843 (1937).
24. Hicks D., Nagelschmidt G., The chemical and X-ray diffraction analysis of the roof and clod of some South Wales coal seams and of the mineral matter in coal, *Med. Research Council (Brit.) Special Rept. 244* (1943).
25. Endell K., Endell J., Ueber die Bestimmung der Röntgenfeinstruktur mineralischer Bestandteile von Kohlen und Aschen sowie ihre technische Bedeutung, *Feuerungstech.*, **31**, 137—143 (1943).
26. Ball C., Kaolinite in Illinois Coal, *Econ. Geol.*, **29**, 767—776 (1934).
27. Kuhn R., Ueber die Mineralgehalt der Salztone, *Schriften Min. Petrog. Inst. Kiel*, **6** (1938).
28. De Lapparent J., Les Argiles des terres à foulon, *Congr. Intern. Min. Met. et Géol. Appl.*, **1**, 381—387 (1935).
29. Grim R. E., Petrography of the Fuller's earth deposit, Olmsted, Illinois, with a brief study of some non Illinois Earths, *Econ. Geol.*, **28**, 344—363 (1933).

30. Piersol R. J., Lamar J. E., Voskuil W. H., Anna «kaolin» as a new decolorizing agent for edible oils, *Illinois State Geol. Surv. Rept. Invest.* 27 (1933).
31. Knight W. C., Bentonite, *Eng. Mining J.*, 66, 491 (1898).
32. Hewett D. F., The origin of bentonite, *J. Wash. Acad. Sci.*, 7, 196—198 (1917).
33. Ross C. S., Shannon E. V., Minerals of bentonite and related clays and their physical properties, *J. Am. Ceram. Soc.*, 9, 77—96 (1926).
34. Gruner J. W., Abundance and significance of cristobalite in bentonite and Fuller's earth, *Econ. Geol.*, 35, 867—875 (1940).
35. Kerr P. F., Cameron E. N., Fuller's earth of bentonitic origin from Tehachapi, California, *Am. Min.*, 21, 230—237 (1936).
36. Ross C. S., Hendricks S. B., Minerals of the montmorillonite group, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 205B, 23—77 (1945).
37. Fox C. S., Bauxite, London, 1927.
38. Harder E. C., Stratigraphy and origin of bauxite, *Bull. Geol. Soc. Am.*, 60, 887—908 (1949).
39. Harrassowitz H., Laterite, *Fortschr. Geol. Pal. Min.*, 14, 253—566 (1926).
40. Allen V. T., Mineral composition and origin of Missouri flint and diaspora clays, *Missouri Geol. Surv. Ann. Rept.* 58 (1935).
41. Goldman M. I., Tracey J. I., Relations of bauxite and kaolinite in the Arkansas bauxite deposits, *Econ. Geol.*, 41, 567—576 (1946).
42. McQueen H. S., Geologic relations of the diaspora and flint fire clays of Missouri, *J. Am. Ceram. Soc.*, 12, 687—697 (1929).
43. Logan W. N., Kaolin of Indiana, Division of Geology, Indiana, 1919.
44. Callaghan E., Endellite deposits in Gardner Mine Ridge, Lawrence County, Indiana, *Indiana Geol. Surv. Bull.* 1 (1948).
45. Rosetti V., Anauxite rhyolite of Salamura, Sardinia, *Periodico Min. (Rome)*, 20, 61—92 (1951).
46. Prider R. T., Cole W. F., The alteration products of olivine and leucite in the leucite lamproites from the West Kimberly area, Australia, *Am. Min.*, 27, 373—384 (1942).

Дополнительная литература

Современные осадки

- Andre K., Die Diagenese der Sedimente, *Geol. Rundschau*, 2, 61—74, 117—130 (1911).
- Conway F. J., Exchange of K, Na and H ions between the cell and its environment, *Irish J. Med. Sci.* (1947).
- Hummel K., Green earths of South Tyrol and halmyrolytic iron silicates, *Chem. Erde*, 6, 468—551 (1931).

- Lundquist G., Depositional environment of lake sediments, *Sveriges Geol. Undersökn. Årsbok*, **36** (1942).
- Norin R., Mineralogical composition of some clays from the rhaetic and liassic beds of Northwest Scandia, Sweden, *Geol. Fören. i Stockholm Förh.*, **71**, 215—257 (1949).
- «Recent Marine Sediments», Trask, ed., *Am. Assoc. of Petroleum Geologists Tulsa. Oklahoma* (1939). Дан ряд статей различных авторов по всем вопросам, касающимся современных осадков.
- Реннгартен Н. В., Бемит с Северного Кавказа, *ДАН СССР*, **69**, 425—427 (1949).

Древние осадки

- Albareda-Herrera J. M., Munoz R., Fenomenos de Ordenacion y reoanisotropia de Arcillas, *An. Inst. Esp. Edafol. Ecol. Fisiol. Veget.*, **6**, 475—541 (1947).
- Allen V. T., Mineral composition and origin of the Missouri flint and diaspore clays, *Missouri Geol. Surv. Ann. Rept.* **59** (1937).
- Bates T. F., Investigation of the micaceous mineral in slate, *Am. Min.*, **32**, 625—636 (1947).
- Bossazza V. L., The petrography and petrology of South African clay, Johannesburg, 1948 (напечатана частным образом).
- Burst J. F., The clay mineralogy of two typical Missouri fireclays, Ph. D. thesis, Univ. Missouri, 1949.
- Carobbi G., Sediments of the Passo delle Rodici, *Atti Soc. Toscana Sci. Nat. (Pisa) Mem.*, **49**, 189—215 (1941).
- Correns C. W., Die Tone, *Geol. Rundschau*, **29**, 201—219 (1938).
- Davidson C. F., The archean rocks of the Rodil district, South Harris, Outer Hebrides, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **41**, 71—112 (1942).
- De Lapparent J., Les Argiles d'el Golea (Sahara), *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, ser. 5, No. 3 (1937).
- Desogne C., Contribution à l'étude des argiles belges, *Soc. Géol. Belg. Bull.*, **54**, 18—28, 31—38, 89—105 (1945).
- Endell J., Composition and shapes of minerals in english ball clay, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, **27**, 13—16 (1950).
- Endell K., Hofmann U., Maegdefrau E., Ueber die Natur des Tonanteils in Rohstoffen der deutschen Zementindustrie, *Zement*, **24**, 625—650 (1935).
- Grim R. E., The constitution of various ceramic clays, *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 307—315 (1936).
- Gude A. J., Clay minerals of the Laramie formation, Golden, Colorado, *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, **34**, 1699—1710 (1950).
- Hebert R., Contributions to the study of the physicochemical structure of clays, *Ann. Mines*, **139**, 3—54 (1950).
- Keller W. D., Chuen P. T., The petrology of a specimen of the Perry Farm shale, *J. Sediment. Petrol.*, **20**, 123—132 (1950).

- Noll W., Ueber die geometrische Rolle der Sorption, *Chem. Erde*, 6, 552—577 (1931).
- Riviere A., Contribution à l'étude des sédiments argileux, *Bull. Soc. Géol. France*, 16, 43—55 (1946).
- Ross C. S., Minerals and mineral relationships of the clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.*, 28, 173—183 (1945).
- Седлецкий И. Д., Минералогический состав глин и их генезис, *Советская геология*, 8, 82—89 (1940).
- Ventriglia U., Mineralogical constitution and minerogenic classification of clays, *Periodico Min. (Rome)*, 17, 189—217 (1948).
- Wiklander L., Differential analyses of some quaternary clays of Sweden, *Geol. Fören. i Stockholm Förh.*, 72, 119—132 (1950).
- Zwetsch A., The kaolins of the western zones of Germany, *Tonind.-Ztg.*, 74, 166—171, 196—198 (1950).

БЕНТОНИТЫ

- Bechtner P., Bentonite, Industrial Minerals and Rocks, Ch. V, *Am. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers*, New York (1949).
- Bhola K. L., Bentonite in India, *Quart. J. Geol. Mining Met. Soc. India*, 19, 55—77 (1947).
- Bordas A. F., Argentinian bentonites, *Rev. Minera Geol. y Min. Soc., Argentina Minería y Geol.*, 14, 3—60 (1943).
- Conley J. E., Bentonite, its properties, mining preparation, use, *U. S. Bur. Mines Tech. Pap. 609* (1940).
- De Lapparent J., Deposits of the smectic clays of North Africa, *Compt. Rend.*, 221, 335—337 (1945).
- Deribere M., Le Bentonite, Dunod, Paris, 1943.
- Endell K., Bentonite: properties and uses, *Tonind.-Ztg.*, 77, 122—126 (1950).
- Fisk H. G., Bentonite, *Natl. Resources Research Inst. Univ. Wyoming Bull.* 2 (1946).
- Hagner A. F., Adsorptive clays of the Texas Gulf Coast, *Am. Min.*, 24, 67—108 (1939).
- Kerr P., Bentonite from Ventura, California, *Econ. Geol.*, 26, 153—168 (1931).
- Lee D. E., Bentonite and bleaching clays in Japan, *Natl. Resources Section Supreme Command Allied Powers Rept.* 139 (1951).
- Rich A. D., Bleaching clay, Industrial Minerals and Rocks, Chap. VI, *Am. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers*, New York (1949).
- Rios E., Bentonitas Españolas, Madrid, 1949.
- Rios E. G., Hernández L., The bentonite deposits of Spanish Morocco, *Ann. Inst. Espan. Edafol. Ecol. Fisiol. Veget.*, 6, 53—77 (1947).
- Ross C. S., Altered paleozoic volcanic materials and their recognition, *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 12, 143—164 (1928).
- Savelli F., La Bentonite, Ulrico Hoepli, Milan, 1943.

- Сазонова Н. К., **Бентонитовые глины в СССР**, *Тр. Керамической лаборатории*, 7, 217—244 (1939).
- Schroter G. A., Campbell I., Geologic features of some bleaching clays, *Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pub. 1139*, 1—31 (1940).
- Spence H. S., Bentonite, *Can. Dept. Mines Resources Mines Branch Bull. 626* (1924).
- Wherry E. T., Bentonite as a one-dimensional colloid, *Am. Min.*, 10, 120—123 (1925).
- Worcester W. G., Saskatchewan bentonites, *Trans. Can. Inst. Mining Met.*, 40, 438—451 (1937).

ПРИЛОЖЕНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ

Опубликовано громадное количество химических анализов глинистых материалов. Часто не делалось никакой попытки определить минералогический состав анализируемого материала; в некоторых случаях материал определенно представлял собой смесь нескольких минералов. Существует, однако, много анализов материалов, минералогический состав которых точно установлен и которые, повидимому, мономинеральны. В приводимых ниже таблицах собран ряд таких анализов. Их назначение — показать типичный состав различных глинистых минералов и иллюстрировать изменчивость этого состава.

Для вермикулитовых и хлоритовых минералов из глинистых материалов отсутствуют данные химических анализов; приведенные анализы отвечают более крупнозернистому материалу.

Таблица А

Химические анализы каолиновых минералов

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	46,90	44,81	45,20	46,77	44,59	54,32	48,80
Al ₂ O ₃	37,40	37,82	37,02	37,79	36,83	29,96	35,18
Fe ₂ O ₃	0,65	0,92	0,27	0,45	1,14	2,00	1,24
FeO	0,06	0,11			
MgO	0,27	0,35	0,47	0,24	0,39	0,14	
CaO	0,29	0,43	0,52	0,13	1,02	0,32	0,22
K ₂ O	0,84	0,49	1,49	0,32	0,40
Na ₂ O	0,44	0,36	0,05	0,13	0,37	0,25
TiO ₂	0,18	0,37	1,26	2,17	0,61
H ₂ O ⁻	1,10	1,55	0,61	0,84	1,16
H ₂ O ⁺	12,95	14,27	13,27	12,18	13,63	11,80	12,81
Сумма	99,92	100,07	100,47	99,82	100,22	99,75	100,67

Каолинит

Аноксит

1. Зеттлиц, Чехословакия.
2. Мексия, Техас.
3. Макон, Джорджия.
4. Сант-Аустел, Англия.
5. Анна, Иллинойс.

6. Билин, Чехословакия.
7. Ион, Калифорния.

Анализы 1, 2, 6 и 7 заимствованы у Росса и Керра, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 165E (1931); 3 и 4 — у Керра и др., *Rept. 7, Am. Petrol. Inst. Project 49* (1950); 5 — у Р. Е. Грима, *Ecol. Geol.*, 29, 659—670 (1934).

Таблица Б

Химические анализы накрита, диккита и галлуазита

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	44,75	46,86	40,80	44,75	43,79	44,46	43,98
Al ₂ O ₃	39,48	37,12	35,70	36,94	36,10	36,58	38,46
Fe ₂ O ₃	0,53	1,43	0,31	0,11	0,36	
FeO	0,06	0,04	0,01	0,07	0,03
MgO	0,19	0,09	сл	0,18	0,18	сл
CaO	0,13	0,22	3,96	0,11	0,36	0,19	0,32
K ₂ O	0,60	0,20	} 0,60	0,51	0,48
Na ₂ O	0,07	0,20		0,01	0,14
TiO ₂	0,51	0,02	0,01	0,15	0,01
H ₂ O ⁻	0,61	0,29	1,95	2,53	5,92	4,05	2,58
H ₂ O ⁺	14,40	12,77	17,68	14,89	13,53	13,38	14,59
Сумма	100,09	100,02	100,55	100,13	100,01	99,94	100,59

Накрит

1. Бранд, Саксония.

Диккит

2. Авглис, Уэльс.

3. Оурей, Колорадо.

Галлуазит

4. Льеж, Бельгия.

5. Кадуин, Франция.

6. Бедфорд, Индиана.

7. Юрика, Юта.

Анализ 1 заимствован у Росса и Керра, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 165E* (1931); 2, 3, 5, 6 и 7—у П. Ф. Керра и др., *Rept. 7, Am. Petrol. Inst. Project 49* (1950); 4—у Росса и Керра, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 185G* (1934).

Таблица В

Химические анализы монтмориллонитовых минералов

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	52,09	50,30	50,20	51,14	55,44	57,55	49,91
Al ₂ O ₃	18,98	15,96	16,19	19,76	20,14	19,93	17,20
Fe ₂ O ₃	0,06	0,86	4,13	0,83	3,67	6,35	2,17
FeO	0,30	0,95	0,26
MgO	3,80	6,53	4,12	3,22	2,49	3,92	3,45
CaO	3,28	1,24	2,18	1,62	0,50	1,94	2,31
K ₂ O	0,45	0,16	0,11	0,60	0,59	0,28
Na ₂ O	1,19	0,17	0,04	2,75	0,33	0,14

Продолжение табл. В

	1	2	3	4	5	6	7
TiO ₂	0,20	0,10	0,32	0,24
H ₂ O ⁻	14,75	} 23,61	15,58	14,81	} 14,70	15,77
H ₂ O ⁺	7,46		7,57	7,99		8,53	7,70
Сумма	100,42	100,14	100,50	99,52	100,69	100,41	99,43

Монтмориллонит

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| 1. Тататилла, Мексика. | 5. Аптон, Вайоминг. |
| 2. Отей, Калифорния. | 6. Понтоток, Миссисипи. |
| 3. Полквилл, Миссисипи. | 7. Чамбер, Аризона. |
| 4. Монтмориллон, Франция. | |

Анализы 1—5 заимствованы у Росса и Хендрикса, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205B* (1945); 6—у Р. Е. Грима и Р. А. Роуланда, *Am. Min.*, 27, 746—761 (1941); 7—у П. Ф. Керра и др., *Rept. 7, Am. Petrol. Inst., Project 49* (1950).

Таблица Г

Химические анализы монтмориллонитовых минералов
(продолжение)

	1	2	3	4	5	6	
SiO ₂	40,54	41,38	46,06	44,0	53,95	50,8	44,0
Al ₂ O ₃	5,19	9,84	12,22	3,6	0,14	9,4	10,60
Fe ₂ O ₃	31,24	27,47	18,54	29,0	0,03	2,0	сл
FeO	0,39	сл	0,28				
MgO	0,06	сл	1,62	2,1	25,89	26,5	24,30
CaO	1,92	сл	1,66	0,16	0,7	2,00
K ₂ O	0,24	сл	0,23		
Na ₂ O	0,14	сл	3,04		
TiO ₂	0,84				
H ₂ O ⁻	14,75	12,10	} 17,26	} 18,7	9,29	} 10,5	12,60
H ₂ O ⁺	6,00	9,25			5,61		6,20
Li ₂ O	1,22		
Сумма	100,47	100,04	98,48	97,4	99,56	99,9	99,70

Нонтронит

1. Монито, Вашингтон.
2. Сенди-Ридж, Северная Каролина.
3. Спокан, Вашингтон.
4. Нонтрон, Франция.

Гекторит

5. Гектор, Калифорния.

Спелонит

6. Свардсис, Швеция.
7. Округ Сан-Бернардино, Калифорния.

Анализы 1 и 5 заимствованы у П. Ф. Керра и др., *Rept. 7, Am. Petrol. Inst. Project 49* (1950); 2—4, 6, 7—у С. С. Росса и С. В. Хендрикса, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 205B* (1945).

Таблица Д

Химические анализы иллитовых минералов

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	52,23	51,22	40,87	38,18	49,26	47,55	51,65	53,12	48,66	49,4	51,95
Al ₂ O ₃	25,85	25,91	20,45	15,88	28,97	32,45	21,67	27,36	8,46	10,2	17,81
Fe ₂ O ₃	4,04	4,59	12,81	18,88	2,27	0,76	6,20	2,64	18,80	18,0	6,17
FeO	1,70	2,99	0,57	1,85	1,24	1,06	3,98	3,1	3,87
MgO	2,69	2,84	6,86	4,92	1,32	1,70	4,48	2,62	3,56	3,5	4,76
CaO	0,60	0,16	0,89	1,22	0,67	0,06	0,00	0,53	0,62	0,6	0,53
K ₂ O	6,56	6,09	3,25	3,66	7,47	6,22	6,08	3,51	8,31	5,1	4,04
Na ₂ O	0,33	0,17	0,70	0,46	0,13	1,05	0,31	0,49	0,00	1,4	1,06
TiO ₂	0,37	0,53	2,13	4,79	0,05	0,64					
H ₂ O ⁻	2,38	3,22						
H ₂ O ⁺	7,88	7,14	11,84	6,70	6,03	7,73	6,44	8,60	6,56	8,3	10,06
Сумма	100,55	100,35	99,80	100,06	99,96	100,01	98,07	99,93	98,95	99,6	100,25

1. Округ Александер, Иллинойс. 1

2. Фитьен, Иллинойс.

3. Северная Шотландия (вычисленный состав триоктаэдрической слюды за вычетом примесей).

4. Шотландия, выветрелый биотит. 4

5. Баллатер, Шотландия.

6. Южный Уэльс.

7. Геошвиц, Германия.

8. Капальбио, Италия («иллидромика»; вычисленный состав за вычетом примесей).

9. Сан-Джозеф, свинцовый рудник, глауконит.

10. Норфолк, Висконсин, глауконит.

11. Южный Тироль, Германия, глауконит.

Анализы 1 и 2 заимствованы у Грима и Роуланда, *Am. Min.*, 27, 746—761 (1941); 3—у Уолкера, *Min. Mag.*, 29, 72—84 (1950); 4—у Уолкера, *Min. Mag.*, 28, 693—703 (1949); 5—у Маккензи и др., *Min. Mag.*, 28, 704—713 (1949); 6—у Нагельшмидта и Хикса, *Min. Mag.*, 26, 297—303 (1943); 7—у Мергедфрау и Гофманна, *Z. Krist.*, 98, 31—59 (1937); —у Андреатта, *Periodico Min. (Rome)*, 18, 11—31 (1949); 9—11—у Хендрикса и Росса, *Am. Min.*, 26, 683—708 (1941).

Таблица Е

Химические анализы хлоритовых минералов

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	31,44	27,78	29,87	26,68	23,69	20,82	21,71
Al ₂ O ₃	17,62	24,30	14,48	25,20	21,26	17,64	21,35
Fe ₂ O ₃	1,43	5,52	8,70	0,82
FeO	сл	0,35	1,95	8,70	26,52	37,96	43,01
MgO	37,64	32,71	33,06	26,96	17,60	4,15	2,33
CaO	сл	сл	0,28	3,32		
H ₂ O ⁻	0,06					
H ₂ O ⁺	13,19	13,01	13,60	11,70	7,63	10,30	10,10
Cr ₂ O ₃	1,56				
Сумма	99,89	99,64	100,04	99,52	100,02	99,57	99,23

1. Лейхтенбергит, Филлипсберг, Монтана.

2. Шериданит, Майлс-Сити, Монтана.

3. Хлорит, каменоломня Бринтон, Западный Честер, Пенсильвания.

4. Хлорит, Дактаун, Теннесси.

5. Прохлорит, Трамбулл, Коннектикут.

6. Тюрингит, Шмидефельд, Тюрингия.

7. Бавалит, Бэз-Валлон, Британия.

Анализы 1—5 заимствованы у Мак-Мерчи, *Z. Krist.*, 88, 420—432 (1934); 6 и 7—у В. фон Энгельхардта, *Z. Krist.*, 104, 142—159 (1942).

Таблица Ж

Химические анализы вермикулита

	1	2	3	4
SiO ₂	36,12	35,92	36,54	34,04
Al ₂ O ₃	13,90	10,68	16,96	15,37
Fe ₂ O ₃	4,24	10,94	2,78	8,01
FeO	0,68	0,82	0,95	
MgO	24,84	22,00	19,78	22,58
CaO	0,18	0,44	0,06	
TiO ₂	0,24			
H ₂ O ⁻	} 18,94	19,84	20,40	19,93
H ₂ O ⁺				
NiO	2,32	
Сумма	99,14	100,64	99,79	99,93

1. Бэр-Хиллс, Мэриленд.

3. Уэбстер, Северная Каролина.

2. Пайол, Мэриленд.

4. Кения.

Анализы 1—3 заимствованы у Грюнера, *Am. Min.*, 19, 557—575 (1934);
4—у Уолкера и Мильна, *Trans. 4th Intern. Congr. Soil. Sci.*, 2, 62—67 (1950).

Таблица З

Химические анализы сепиолита, палыгорскита и аттапульгита

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	52,50	54,83	55,34	51,17	54,71	46,67	55,03
Al ₂ O ₃	0,60	0,28	1,81	13,73	13,48	9,84	10,24
Fe ₂ O ₃	2,99	0,45	0,43	1,55	2,10	0,93	3,53
FeO	0,70	0,31	1,22	
MgO	21,31	24,51	22,95	6,40	5,44	8,94	10,49
CaO	0,47	0,55	0,24	2,89	2,79	8,36	
K ₂ O	0,03	0,47
Na ₂ O	0,35					
H ₂ O ⁻	} 21,27	8,18	8,60	10,29	8,65	8,29	9,73
H ₂ O ⁺							
Сумма	99,84	99,92	99,57	99,58	99,80	100,09	99,62

Сепиолит

1. Ампандандрава, Мадагаскар.
2. Округ Яванан, Аризона.
3. Дуранго, Мексика.

Палыгорскит

4. Горький, СССР.
5. Таодени, Сахара, Алжир.
6. Нерчинск, СССР.

Аттапульгит

7. Атталангес, Джорджия.

Анализы 1—5 заимствованы у Кайер, X-ray identification and structure of clay minerals, гл. VIII, IX, *Min. Soc. of Great. Britain, Monograph* (1951) (имеется русский перевод: в сборнике «Рентгеновские методы определения минералов глин», М., Издательство иностранной литературы, гл. VIII и IX); 2—у Кауфмана, *Am. Min.*, 28, 512—520 (1943); 3—у Фошаг, *Proc. U. S. Nat. Museum*, 74, 136 (1928); 4 и 6—у Кайер, *Bull. Soc. Franç. Min.*, 59, 352—374 (1936); 7—у Бредли, *Am. Min.*, 25, 405—410 (1940).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адлер (*Adler*) 354—360
 Айерс (*Ayers*) 175, 178
 Александр (*Alexander*) 27, 28, 47, 138, 182, 211—214, 228, 328, 361, 393, 397
 Алешин 375
 Али (*Ali*) 276, 277
 Аллавей (*Allaway*) 183, 217, 294, 297, 304, 315
 Аллен (*Allen*) 398, 422
 Альтен (*Alten*) 179
 Амбронн (*Ambronn*) 339
 Андерсон (*Anderson*) 220
 Андреатта (*Andreatta*) 382, 432
 Андрюс (*Andrews*) 181
 Апполонов 159
 Арденн (*Ardenne*) 138
 Аренс (*Arens*) 205, 206, 210, 239, 240, 243, 244, 363, 364
 Аш В. (*Asch W.*) 27
 Аш Д. (*Asch D.*) 27
- Бавер** (*Baver*) 179, 180, 185, 198, 220, 221
 Багхи (*Bagchi*) 165
 Байерс (*Bayers*) 27, 28
 Барбье (*Barbier*) 321
 Барнс (*Barnes*) 354
 Баршад (*Barshad*) 31, 51, 95, 99, 182, 185, 205—207, 212, 215, 267—269, 275, 375
 Батисс (*Batisse*) 398
 Беджер (*Bedger*) 374
 Бейли (*Bayley*) 398
 Бейтс (*Bates*) 32, 72, 73, 138, 143, 146—148, 150, 152—154, 157, 256, 398
 Бекман (*Buckman*) 386, 387, 389
 Белянкин 24, 34, 54
 Бер (*Bar*) 180, 181
 Бергер (*Berger*) 84, 312, 313
 Берендс (*Behrends*) 221
 Беренс (*Behrens*) 317
 Беркельхеймер (*Berkelheimer*) 246
 Бервал (*Bernal*) 180, 199, 207
- Бернарди (*Bernhardi*) 56
 Берторелли (*Bertorelli*) 251
 Бертье (*Berthier*) 46, 47, 49
 Биверс (*Beavers*) 395
 Бланк (*Blanck*) 24
 Блейк (*Blake*) 45
 Блэк (*Black*) 189
 Бодмен (*Bodman*) 208
 Болл (*Ball*) 416
 Брандес (*Brandes*) 56
 Браун (*Brown*) 29, 87, 88, 118, 121, 123—125, 133, 168
 Брегг (*Bragg*) 111
 Брейгаупт (*Breithaupt*) 45
 Бремлетт (*Bramlette*) 407
 Бреммел (*Brammall*) 33
 Бриндли (*Brindley*) 34, 46, 51, 56, 64, 66—68, 72, 89—92, 110, 111, 113, 114, 116, 118, 125, 126, 254—256, 276, 277, 349, 415
 Броньяр (*Brongniart*) 45
 Броун (*Brown*) 269
 Брунауер (*Brunauer*) 361, 362
 Брэдли (*Bradley*) 31, 32, 50, 52, 76, 87, 98—100, 111, 119, 121, 123, 124, 130, 131, 216, 232, 247, 249, 250, 252, 255, 256, 258—266, 272, 274, 280, 283, 292, 294, 298, 314, 315, 317, 330—332, 407, 433
 Брэдфилд (*Bradfield*) 25, 28, 175
 Брэй (*Bray*) 50, 171, 184, 185, 187, 232, 271, 386
 Бургер (*Burger*) 111
 Бургесс (*Burgess*) 175, 233
 Бусвелл (*Buswell*) 175, 187, 361
 Бэтман (*Bateman*) 377
- Вайтсайд (*Whiteside*) 339
 Ваксман (*Waksman*) 306
 Ван Барен (*Van Baren*) 334, 335
 Ван Беммелен (*Van Bemmelen*) 25
 Ван Ньювенберг (*Van Niewenberg*) 253
 Ванселов (*Vanselow*) 186
 Вашингтон (*Washington*) 351
 Веденева 317

- Вей (*Way*) 162, 177
 Вендель (*Vendel*) 334
 Вентворт (*Wentworth*) 11
 Вернадский 24
 Вернер (*Werner*) 51
 Вест (*West*) 84
 Вигнер (*Wiegner*) 26, 173, 179, 186
 Викаландер (*Wiklander*) 178, 184
 Викулова 138, 317
 Вилм (*Wilm*) 29, 32, 33, 47, 48, 51, 74—76
 Вильсон (*Wilson*) 111
 Вильямс (*Williams*) 251
 Вильямсон (*Williamson*) 203
 Винер (*Wiener*) 339
 Винтеркорн (*Winterkorn*) 198, 209, 221
 Винчелл (*Winchell*) 84
 Волин (*Wohlin*) 237
 Вольтерсдорф (*Woltersdorf*) 186
 Вольф (*Wolf*) 348
 Вуд (*Wood*) 184, 185, 397
 Вурер (*Wuhrer*) 374
- Галителли (*Galitelli*) 34
 Галлихер (*Halliher*) 410
 Гамильтон (*Hamilton*) 53, 55, 254
 Ганс (*Gans*) 27
 Гапон 186
 Гаркорт (*Harkort*) 351
 Гармон (*Harmon*) 171, 220
 Гаувинк (*Houwink*) 209
 Гаусдорф (*Hausdorf*) 202
 Гаусманн (*Hausmann*) 44
 Гедройц 26, 27, 177, 178
 Гейнманн (*Heinemann*) 219
 Генри (*Henry*) 32
 Гиз (*Giese*) 349
 Гизекинг (*Gieseeking*) 32, 181, 207, 217, 292, 293, 297, 307, 313
 Гласс (*Glass*) 251, 254
 Глезер (*Glaeser*) 302, 303, 348
 Глокер (*Glocker*) 51, 55
 Гофманн (*Hofmann*) 29, 32, 33, 47, 48, 51, 55, 74—76, 80, 84, 173, 174, 181, 202, 216, 266, 272, 292, 312, 348, 349, 372, 375, 432
 Грехэм (*Graham*) 175
 Грим (*Grim*) 31, 50, 53, 76, 87, 111, 121, 124, 171, 208—210, 216, 217, 232, 241, 245, 247, 249, 252, 256, 258—266, 273, 274, 281—283, 294, 297, 304, 330—332, 337, 407, 408, 429—432
 Гримшоу (*Grimshaw*) 239, 249, 254
 Грувер (*Gruver*) 239, 242
- Грюнер (*Gruner*) 32, 48, 49, 55, 56, 64, 65, 69, 92—94, 100, 113, 116, 127, 128, 363, 373, 374, 380, 433
 Губер (*Huber*) 313
 Гувер (*Hoover*) 185
 Гудьер (*Goodyear*) 254
 Гуиллемин (*Guillemin*) 55
 Гумберт (*Humbert*) 138
- Дайел (*Dyal*) 316, 362
 Дебай (*Debye*) 316
 Де Вит (*De Wit*) 205, 206, 260, 363, 364
 Дей (*Day*) 208
 Де Кейзер (*De Keyser*) 249
 Де Клуазо (*Des Cloizeaux*) 45, 55
 Де Лаппаран (*De Lapparent*) 33, 52, 53, 98, 411, 416
 Де Лиш (*De Lish*) 55
 Демолон (*Demolon*) 398
 Демур (*Damour*) 48
 Ден (*Dean*) 246
 Де Турк (*De Turk*) 184, 185
 Джанерт (*Janert*) 218, 220, 221
 Джеймс (*James*) 111
 Джексон (*Jackson*) 84, 383
 Дженин (*Jenny*) 31, 172, 175, 178, 179, 181, 186, 269, 292
 Джефферсон (*Jefferson*) 49, 71, 84, 92—94, 96, 199—205, 207, 216
 Джонас (*Jonas*) 244, 245
 Джонс (*Johns*) 251, 255
 Джонсон (*Johnson*) 43, 166, 172
 Демолин (*Demolin*) 321
 Диан (*Dean*) 188
 Дикк (*Dick*) 45
 Диккман (*Dickman*) 187
 Дион (*Dion*) 177
 Дитц (*Dietz*) 406, 407
 Дор (*Dore*) 29
 Дуденбостел (*Dudenbostel*) 175, 187, 361
 Ду Ритц (*Du Rietz*) 186
 Дуэлл (*Duell*) 84, 313
 Дэвис (*Davis*) 186
 Дэвиес (*Davies*) 346—348
 Дэна (*Dana*) 46, 48, 51, 52, 363, 365
- Егер (*Jaeger*) 209
- Жданов 111
 Жордан (*Jordan*) 32, 294, 296, 297, 303, 307—312

- Зворыкин (*Zworykin*) 138
 Звягин 137
 Земятченский 24
 Зиферт (*Siefert*) 215, 219, 221
 Золни (*Zsolny*) 382
- Иберг (*Iberg*) 313
 Инслей (*Insley*) 249, 250, 373
 Иоффе (*Ioffe*) 185
- Кайе (*Cayeux*) 53
 Кайер (*Caillere*) 33, 97, 185, 235, 251, 278—280, 333, 365, 375, 376, 433
 Каллаган (*Callaghan*) 422
 Калп (*Kulp*) 239, 254
 Каттерье (*Chatterjee*) 168
 Кауфман (*Kaufman*) 433
 Келли (*Kelley*) 24, 26, 29, 31, 162, 172, 173, 175, 178, 179, 186, 229, 257, 269, 349, 383
 Келлер (*Keller*) 354
 Керр (*Kerr*) 29, 31, 44—46, 48, 49, 53, 55, 138, 140—146, 149, 151, 156, 186, 229, 231, 239, 247, 248, 253, 254, 258, 339, 354, 379, 380, 383, 429—431
 Кинг (*King*) 318
 Китайгородский 111
 Кларк (*Clark*) 76, 111, 216
 Клемен (*Klemen*) 173, 174
 Колдуэлл (*Caldwell*) 171, 257, 330, 331, 333, 349, 363
 Коллинс (*Collins*) 49
 Комеферо (*Comefero*) 247, 249, 250
 Корнет (*Cornet*) 175
 Корнфильд (*Kornfeld*) 186
 Корренс (*Correns*) 29, 32, 33, 47, 328, 334, 351, 405, 406, 408
 Косслетт (*Cosslett*) 138
 Коул (*Cole*) 423
 Крайт (*Kruyt*) 338
 Крачек (*Kracek*) 234, 240
 Кринбилл (*Krinbill*) 163, 164
 Кронштедт (*Cronstedt*) 48
 Кросс (*Cross*) 207
 Крукстон (*Crookston*) 251
 Кулинг (*Cooling*) 412
 Култашевич 234
 Кумминс (*Cummins*) 178
 Кун (*Kuhn*) 417
 Курмис (*Kurmies*) 180
 Курнаков 234
 Курон (*Kuron*) 228
- Кутберт (*Cuthbert*) 208—210, 217, 294, 297, 304, 410
 Кьюнен (*Kuennen*) 407
- Лав (*Love*) 361
 Лавс (*Laws*) 172
 Лайонс (*Lyons*) 386, 387, 389
 Лакруа (*Lacroix*) 55
 Лангмюр (*Langmuir*) 198
 Ларсен (*Larsen*) 49, 53, 54, 333
 Ле Бо (*Le Beau*) 206
 Левине (*Levine*) 185
 Левинсон-Лессинг 234
 Левис (*Lewis*) 244
 Лейнц (*Leinz*) 406
 Лемберг (*Lemberg*) 27
 Ле Шателье (*Le Châtelier*) 28, 48, 233, 239
 Линдгрэн (*Lindgren*) 55
 Ловенштейн (*Lowenstein*) 28
 Ловеринг (*Lovering*) 379, 380, 383
 Логен (*Logan*) 422
 Лоншамбон (*Longchambon*) 33, 52, 97, 98, 130, 229, 233, 278—280
 Лус (*Loos*) 219
- Майерс (*Myers*) 292
 Мак-Алиффе (*McAuliffe*) 187
 Мак-Картер (*McCarter*) 219
 Маккензи (*Mackenzie*) 34, 122, 202, 203, 212, 215, 239, 240, 272, 302, 432
 Мак-Коннелл (*McConnell*) 84, 167, 260, 313
 Мак-Куин (*McQuen*) 422
 Мак-Лин (*McLean*) 168
 Мак-Мерчи (*McMurchy*) 51, 89—92, 125, 432
 Мак-Мурдо (*McMurdo*) 251, 252, 255, 273
 Маковер (*Makower*) 361, 363
 Мак-Эван (*MacEwan*) 33, 47, 49—51, 57, 79, 80, 118—121, 133, 255, 292, 298, 299, 301—304, 314, 315, 317, 383
 Малдонадо (*Maldonado*) 181
 Маршалл (*Marshall*) 24, 26, 29, 48, 74, 75, 77, 80, 138, 163, 164, 168—171, 175, 176, 179, 181, 183, 186, 218, 257, 330, 331, 333, 338, 339, 349, 363, 383
 Масей (*Macey*) 199, 203, 205, 207
 Маттсон (*Mattson*) 26, 30, 189, 209, 221, 291

- Мегдефрау (*Maegdefrau*) 74, 76, 272, 432
 Мего (*Megaw*) 199
 Мейджистад (*Magistad*) 175
 Мейерс (*Meyers*) 379, 380, 382, 383
 Меллор (*Mellor*) 26, 45
 Мемель (*Mehmel*) 32, 47, 71, 325, 328, 329, 330, 334
 Меринг (*Mering*) 33, 76, 133, 185, 206, 215, 216, 348
 Меррилл (*Merrill*) 25
 Мерфи (*Murphy*) 189
 Миделл (*Middel*) 138
 Мижен (*Migeon*) 52, 97, 98, 229, 233, 278, 279, 281
 Миленц (*Mielenz*) 318
 Миллар (*Millar*) 390, 393
 Миллер (*Miller*) 218, 219, 223
 Милло (*Millot*) 395, 408, 411, 412, 414, 416
 Мильн (*Milne*) 183, 433
 Митра (*Mitra*) 163—165
 Михеев 137
 Михельсон (*Michelson*) 176
 Мове (*Mauve*) 252, 253, 265
 Моген (*Mauguin*) 84
 Мукерье (*Mukherjee*) 164, 165
 Мур (*Moore*) 138
 Мюллер (*Muller*) 339
 Мюррей (*Murray*) 348, 349, 405
- Нагельшмидт (*Nagelschmidt*) 33, 98, 122, 228, 229, 416, 432
 Найт (*Knight*) 418
 Наттинг (*Nutting*) 229, 247, 248, 253, 267, 268, 275, 278, 279, 345, 349, 351—353
 Незнайко (*Neznayko*) 178
 Нельсон (*Nelson*) 211—214, 361, 362, 393
 Ниггли (*Niggli*) 398
 Ницше (*Nitzsche*) 205
 Нокс (*Knox*) 394, 395
 Нолль (*Noll*) 33, 369—373, 376
 Нортон (*Norton*) 244, 252, 339
- Оверстрит (*Overstreet*) 175
 Оден (*Oden*) 24, 27
 Орсель (*Orcel*) 33, 235, 275
 Осборн (*Osborn*) 370, 371
- Павер (*Paver*) 175, 176
 Пармели (*Parmelee*) 219, 222, 251, 252
 Паск (*Pask*) 346—348
- Пате (*Pate*) 220
 Паулинг (*Pauling*) 32, 51, 61, 64, 84, 89
 Пауль (*Paul*) 175
 Пейдж (*Page*) 172, 179, 185, 260
 Пек (*Peck*) 13
 Перкинс (*Perkins*) 173
 Перну (*Pernoux*) 375
 Перрон-Бонне (*Perrin-Bonnet*) 148
 Петерсон (*Peterson*) 381
 Пикетт (*Pickett*) 354
 Пинскер 137
 Пирре (*Pierre*) 185
 Питерс (*Pieters*) 253
 Пич (*Peech*) 186
 Прайдер (*Prider*) 423
 Пури (*Puri*) 27, 228
- Ревелль (*Revelle*) 405, 407, 410
 Равникович (*Ravikovitich*) 187
 Райз (*Ries*) 25
 Рассел (*Russell*) 208
 Рей (*Ray*) 165
 Ренар (*Renard*) 405
 Реней (*Raney*) 185
 Ренод (*Renaud*) 275
 Рид (*Reed*) 171
 Рике (*Rieke*) 252, 253, 265
 Ринне (*Rinne*) 28
 Ричардсон (*Richardson*) 250, 254
 Робертс (*Roberts*) 68, 254
 Робертс-Аустен (*Roberts-Austen*) 233
 Робертсон (*Robertson*) 316
 Робинсон (*Robinson*) 46, 68, 89, 90, 92, 113, 114, 116, 125, 126, 415
 Рогге (*Rogge*) 265
 Родригес (*Rodriguez*) 251
 Розетти (*Rosetti*) 423
 Рой (*Roy*) 269, 270, 272, 273, 275, 350, 370, 371
 Росс (*Ross*) 29, 31, 44—46, 48, 49, 51, 53—56, 77—80, 87, 229, 231, 247, 248, 253, 256, 329, 383, 410, 418, 420, 429—431
 Рот (*Roth*) 76
 Ротмунд (*Rothmund*) 186
 Роулэнд (*Rowland*) 53, 241, 244, 245, 247, 282, 337, 431, 432
 Рубинс (*Rubins*) 188
- Савченков 52
 Сальветат (*Salvetat*) 48
 Самойлов 24
 Сванберг (*Svanberg*) 49
 Сеарл (*Searle*) 26

- Седлецкий 34, 54, 55, 291, 374
 Сейлс (*Sales*) 379, 382, 383
 Симонсон (*Simonson*) 387, 388, 395
 Скарзет (*Scarseth*) 187, 189
 Смит (*Smith*) 291
 Станфорд (*Stanford*) 184, 185
 Стиле (*Steele*) 189
 Стоут (*Stout*) 71, 189
 Страхов 405
 Стресс (*Stresse*) 372, 375
 Сулливан (*Sullivan*) 211
- Тейчнер (*Teichner*) 375
 Теллер (*Teller*) 32, 33, 100, 133, 262, 361
 Тендерлу (*Tenderloo*) 180, 181
 Терк (*Turk*) 390, 393
 Термье (*Termier*) 53
 Терзаги (*Terzaghi*) 13, 198
 Тибо (*Thiebaut*) 348
 Тило (*Thilo*) 258, 264
 Томас (*Thomas*) 228
 Томсон (*Thompson*) 162
 Тотт (*Totth*) 187
 Трагезер (*Trageser*) 374
 Тугутт (*Thugutt*) 25
 Тюр (*Turh*) 251
- Унвер (*Weaver*) 155
 Уинтерс (*Winters*) 387, 388, 395
 Уолкер (*Walker*) 34, 92, 94, 95, 97, 121, 122, 127, 129, 183, 202, 215, 267—269, 271, 272, 305, 306, 432, 433
 Уорд (*Ward*) 316
 Уэбб (*Webb*) 49
 Уэй (*Way*) 25, 27
 Уэрри (*Wherry*) 53, 54, 333
- Фавейе (*Favejee*) 71, 80—83, 167, 313
 Фавелер (*Vageler*) 186
 Фаулер (*Fawler*) 180, 199, 207
 Фауст (*Faust*) 317
 Феннер (*Fenner*) 233, 234, 240, 383
 Ферсман 24, 52, 97, 155
 Фишер (*Fisher*) 247, 249, 250
 Фовлер (*Fowler*) 180
 Фольк (*Volk*) 184, 375, 397
 Форслинд (*Forslind*) 34, 205, 211
 Форсхаммер (*Forschamer*) 162
 Фошаг (*Foshag*) 433
 Фрай (*Fry*) 29
 Франк-Каменецкий 101
 Фраулини (*Fraulini*) 171, 220
- Фрей (*Frey*) 339
 Фрейндлих (*Freundlich*) 186, 338
 Фрехетт (*Frechette*) 219, 222
 Фэрбэрн (*Fairbairn*) 414
- Хаддинг (*Hadding*) 28, 410
 Харди (*Hardy*) 198, 397
 Харинг (*Haring*) 228
 Хармон (*Harmon*) 252
 Харт (*Hart*) 272
 Хаст (*Hast*) 138
 Хаузер (*Hauser*) 171, 206, 307
 Хаусдорф (*Hausdorf*) 216
 Хендрикс (*Hendricks*) 29, 31—33, 49, 54, 55, 69—72, 74, 75, 77—78, 84, 86, 87, 92—94, 96, 100, 133, 177, 180, 182, 188, 199—207, 210, 212—214, 216, 217, 231, 256, 293—295, 297, 316, 317, 329, 361, 362, 383, 393, 410, 420, 431, 432
 Хикс (*Hicks*) 416, 432
 Хиллебранд (*Hillebrand*) 55
 Хирн (*Hearn*) 411
 Хислоп (*Hyslop*) 251, 252, 255, 273
 Хитон (*Heaton*) 254
 Холмс (*Holmes*) 27, 28, 411
 Холт (*Holt*) 355
 Хоскинг (*Hosking*) 34
 Хьюэтт (*Hewett*) 418
- Цвейш (*Zweisch*) 273
- Чапек (*Tscapek*) 206
 Чапмэн (*Chapman*) 173
 Чаттерджи (*Chatterjee*) 34
 Чиминаде (*Chaminade*) 185
- Шаров 292
 Шатерье (*Chatterjee*) 175
 Шахтшабель (*Schachtschabel*) 178, 181—184, 253
 Шварц (*Schwarz*) 374, 379, 381
 Шеллер (*Schaller*) 52
 Шеннон (*Shannon*) 29, 418
 Шильтц (*Schieltz*) 318, 319
 Шоу (*Shaw*) 138, 361
 Шофильд (*Schofield*) 188, 189
 Шпиль (*Spiel*) 209, 238, 239, 242—245
 Штегер (*Steger*) 265
 Штейгер (*Steiger*) 49
 Штремме (*Stremme*) 24, 25
 Штрөмейер (*Stromeyer*) 44
 Шунеманн (*Schunemann*) 258

- Эвелл (*Ewell*) 249, 250, 373
Эдельман (*Edelman*) 33, 71, 80—83,
167, 312, 313
Эйтель (*Eitel*) 138
Элли (*Ally*) 374
Эммет (*Emmet*) 361, 362
Энгельгардт (*Engelhardt*) 333, 432
Энделл (*Endell*) 29, 32, 33, 47, 48,
51, 74—76, 174, 180, 219, 266, 292,
348, 416
- Энен (*Henin*) 33, 185, 280, 375, 376,
383
Энсмингер (*Ensminger*) 292, 293, 307
Эрикссон (*Erickson*) 307
- Юсупова 55
Юэлл (*Youell*) 349
- Яндер (*Yander*) 374
Яруссов (*Jarusov*) 181

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Аблыки** 55
Адсорбированная вода 206, 207
— — ионы адсорбированные, влияния 209, 215
— — плотность 206
— — природа 198—206
— — структура 198—206
— — толщина 198, 209, 210
— — точка замерзания 208
— — устойчивость 216, 217
— — фактор времени 210
Аллофан, определение 44
— в почвах 398
— гидротермальные отложения 378
— данные обезвоживания 247—248
— дифференциальные кривые нагревания 233, 247—248
— история открытия 44
— кривые обезвоживания 129—132, 247
— структура 64
— электронные микрофотографии 139—141
Аллофантон 25
Амины, определение 292
— обменные реакции 292—298
— органофильные комплексы 308
Аммония поглощение глинами 185
Аморфный материал в глинах 30
Аналитические методы, обезвоживания 229
— — окрашивание 317—320
— — оптические 316, 340, 342
— — органические комплексы 314, 315
— — площадь поверхности 316
— — рациональные 350, 351
— — рентгеновская диффракция 110—113
— — спектр инфракрасный 354, 355
— — техника ориентированных агрегатов 336, 337
Анальцим 372
Анионов обмен, определение 160
— — причины 187—189
— — типы 188
— — фосфатов поглощение 189
Аноксит, гидротермальные отложения 378
— данные обезвоживания 248—250
— дифференциальные кривые нагревания 233
— история открытия 45, 46
— кривые обезвоживания 229
— магматическое происхождение 423
— определение 45
— оптические свойства 324
— растворимость в кислотах 346
— структура 70
— химические анализы 429
— электронные микрофотографии 144
Анортит 26
Аргиллит 13
Аргиллитизация 379, 380
Аридные почвы 392, 393
Аттапулгит, высокотемпературные фазы 280
— данные обезвоживания 279, 280
— дифференциальные кривые нагревания 236, 279, 286
— история открытия 52
— катионно-обменная способность 162
— метод окрашивания 320
— оптические свойства 326, 333
— органические комплексы 306
— отложения в природе 412—417
— растворимость в щелочах 353
— рентгеновская диффракция 131
— спектр инфракрасный 359, 360
— структура 99
— температура плавления 280
— температура увлажнения 219
— форма и размер частиц 154
— химические анализы 433
— электронные микрофотографии 154
α-кварц 261—265

- Байерит 370
 Бейделлит 53, 79, 282, 377
 Бентонит, геологический возраст 413, 414, 418, 419
 Бентонит, ионный обмен 161
 — история открытия 418
 — кристобалит в бентонитах 15, 419
 — определение 418
 — происхождение 419
 — распределение 418, 419
 — регидратация 266, 267
 — свойства 421
 — состав 283
 — состав глинистого минерала 419
 Бёмит 370
 Биологическое разложение, органические комплексы 306, 307
 — — протеин 307
 Биотит, высокотемпературные фазы 273
 — дифференциальные кривые нагревания 235, 271, 272
 — обезвоживание 269, 270
 — растворимость в кислотах 348
 — регидратация 271
 — рентгеновская диффракция 122
 — структура 85, 86
 Боковой породы изменения 378—381
 Боксит 422
 Браваизит 51
 — дифференциальные кривые нагревания 235, 282
 Браммалит 153
 β -кварц 261—265
 Валунная глина 417
 Вермикулит, высокотемпературные фазы 268
 — данные обезвоживания 267, 268
 — действие адсорбированных катионов 267, 268
 — дифференциальные кривые нагревания 236, 267, 268
 — древние отложения 412—417
 — история открытия 49, 50
 — катионно-обменная способность 162
 — кривые обезвоживания 230, 267
 — определение 49, 50
 — оптические свойства 326, 327, 332
 — органические комплексы 305, 306
 — регидратация 268, 269
 — рентгеновская диффракция 127—129
 — структура 92—97
 — температура плавления 268
 — химические анализы 433
 Вода адсорбированная (см. Адсорбированная вода), дипольный характер 198
 — — каналы 197, 198
 — — межслойная 197, 198
 — — поры 197
 — — структура 198—201
 — — цеолитная 278
 Волконскоит 77
 Выветривание, ионный обмен 161, 175
 — контролирующие факторы, время 386, 395—397
 — — — климат 384, 395—397
 — — — материнская порода 384, 395—397
 — — — растительность 385, 386, 395—397
 — — — топография 385, 395—397
 — обратимость 397
 — процессы 395—398
 — ход развития 386, 387
 — циклы 395—397
 Высокотемпературные фазы, аттапульгит 280—281
 — — биотит 271—272
 — — вермикулит 268, 269
 — — галлуазит 255
 — — гекторит 260
 — — иллит 272, 273
 — — каолинит 248—253
 — — монтмориллонит 257—266
 — — мусковит 271
 — — палыгорскит 280
 — — сепиолит 278, 279
 — — флогопит 271
 — — хлорит 276, 277
 Галлуазит, гидротермальные образования 377—381
 — данные обезвоживания 253—255
 — дифференциальные кривые нагревания 234, 254, 255
 — древние отложения 422
 — история открытия 76
 — катионно-обменная способность 162
 — кривые обезвоживания 230, 231, 254
 — метод окрашивания 319
 — молодые отложения 406
 — название 47
 — оптические данные 325—328
 — органические комплексы 298—303
 — площадь поверхности 361, 362
 — почвы 398

- Галлуазит, растворимость в кислотах 346—348
 — регидратация 255, 256
 — рентгеновская диффракция 113—119
 — спектр инфракрасный 354, 355, 358
 — структура 70, 71
 — температура плавления 254, 255
 — термическое расширение 254, 255
 — форма и размеры частиц 146
 — химические анализы 430
- Гедройцит 54, 55
- Гекторит, данные обезвоживания 257
 — дифференциальные кривые нагревания 234
 — кривые обезвоживания 231
 — метод окрашивания 320
 — определение 79
 — оптические свойства 326
 — спектр инфракрасный 356
 — химические анализы 431
 — электронные микрофотографии 152
- Гели, вязкость 297
 — комплексы органика — глинистый минерал 307—312
 — разбухание 308—311
- Гептафиллитовые структуры 77, 84
 — — высокотемпературные изменения 259
- Гиббсит, см. Гидраргиллит
- Гидраргиллит 370
- Гидратация ионов 180
- Гидрослюда, см. Иллит
- Гидрогенные глины 157—177
- Гидротермальные глинистые минералы, зависимость от минерализации 383
 — — — зональное распределение 379
 — — — исходные вещества 382
 — — — местонахождение 376—381
 — — — образование 378—381
- Гидротермальные растворы 381
- Глауконит, дифференциальные кривые нагревания 235
 — кривые обезвоживания 230
 — оптические свойства 326, 327
 — происхождение 410
 — рентгеновская диффракция 123
 — структура 88
 — химические анализы 432
- Глинистые минералы в древних отложениях 412—423
- Глинистые минералы в молодых отложениях 405—412
 — — в почвах 393—395
 — — высокотемпературные фазы 246—281
 — — геологический возраст 413, 414
 — — гидротермальное происхождение 376, 383
 — — дифференциальные термические данные 234—236, 246—281
 — — замещение адсорбированных катионов 181—184
- Глинистые минералы, катионно-обменная способность 162
 — — классификация 43
 — — кривые титрования 163—165
 — — метод окрашивания 317—320
 — — название 44—52
 — — обезвоживание 229—233, 246—281
 — — определение 29
 — — органические реакции 291—320
 — — органогенные гелевые комплексы 307—312
 — — плотность 362—365
 — — площадь поверхности 361, 362
 — — происхождение, см. Происхождение глинистых минералов
 — — растворимость в кислотах 346—350
 — — связь с геологическим возрастом 413, 414
 — — синтез, см. Синтез глинистых минералов
 — — содержание калия 50
 — — спектр инфракрасный 254—361
 — — температура увлажнения 218—223
 — — электродиализ 176, 177
- Глинистые сланцы, определение 12, 13
 — — синтез 370
 — — состав глинистых минералов 414, 415
- Глинистый материал, неглинистые минералы 15
 — — обменные ионы и растворимые соли 17
 — — определение 14
 — — органическое вещество 16
 — — понятие о составе 23—34
 — — текстура 17
 — — факторы, определяющие свойства 14

- Глины, аморфный материал 30, 31
 — бурлей 422
 — глинистые частицы 11
 — кремневые 11, 416
 — определение 11, 14
 — состав глинистых минералов 416
- Горная кожа 230
- Горячие источники 373, 374
- Гумботил 418
- Двупреломление в электрическом поле 338, 339
 — данные для глинистых минералов 324—333
 — форма 339, 340
- Декалоризация 291
- Диаспор 370, 371, 422
- Диккит, гидротермальные образования 377
 — данные обезвоживания 249
 — история 45
 — метод окрашивания 319
 — оптические свойства 326
 — рентгеновская диффракция 116, 117
 — спектр инфракрасный 256, 258
 — структура 69
 — форма и размер частиц 145
 — химические анализы 430
 — электронные микрофотографии 145
- Диоктаэдрические структуры 77, 84
 — — — рентгеновская диффракция 121—123
- Дифференциальные термические анализы, аллофан 247, 248
 — — — аттапультит 278—281
 — — — вермикулит 267—269
 — — — галлуазит 253—255
 — — — иллит 269—275
 — — — история 233—235
 — — — каолинит 248—253
 — — — монтмориллонит 256, 267
 — — — оборудование 237—241
 — — — определение 232, 233
 — — — органические комплексы 296
 — — — палыгорскит 280
 — — — печи атмосфера 244—246
 — — — различные шкалы 241
 — — — размеры частиц 243
 — — — сепиолит 278, 279
 — — — скорость нагревания 241—243
 — — — смеси глинистых минералов 281—283
- Дифференциальные термические анализы, смешанно-слоистые структуры 282, 283
 — — — соответствие с кривыми обезвоживания 238
 — — — термопары 237, 240
 — — — теория 238, 239
 — — — техника органических комплексов 315
 — — — точность 246, 283
 — — — хлорит 275, 277
 — — — экспериментальные различия 241—246
- Доломит 416
- Известняк 416
- Ил 15
- Иллит, высокотемпературные фазы 272, 273
 — гидротермальные отложения 377—381
 — данные обезвоживания 269—271.
 — дифференциальные кривые нагревания 197, 198, 271—273
 — древние осадки 412—417
 — катионно-обменная способность 162
 — кривые обезвоживания 230, 232, 269—271
 — метод окрашивания 320
 — молодые осадки 405—411
 — обезвоженная структура 272
 — определение 50
 — органические комплексы 305
 — плотность 363
 — площадь поверхности 362
 — почвы 394, 395
 — регидратация 272, 273
 — рентгеновская диффракция 121—125
 — синтез 373, 374
 — спектр инфракрасный 355, 360
 — структура 84—89
 — температура увлажнения 219
 — термическое расширение 269, 274
 — точка плавления 272
 — форма и размер частиц 151, 155
 — химические анализы 432
- Иммерсионные жидкости, влияние на оптические свойства 333—336
 — — — специфика использования 336
- Индианит 30
- Ионный обмен, значение для агрономии 160
 — — — для инженерного дела 161
 — — — для промышленности 161

- Ионный обмен, определение 160
 Ионизация обменных катионов 167—170
- Калийсодержащий глинистый минерал 50
 Каолин, история 45
 — определение 45
 Каолинит, высокотемпературные фазы 249—253
 — геологическое распределение 413
 — гидротермальные отложения 376—381
 — данные обезвоживания 248—250
 — дифференциальные кривые нагревания 234, 249, 250
 — история 45
 — катионно-обменная способность 162
 — кривые обезвоживания 230, 231, 248
 — метод окрашивания 319
 — молодые осадки 405—412
 — определение 45
 — оптические свойства 324—328
 — органические комплексы 304
 — плотность 363
 — площадь поверхности 361, 362
 — растворимость в кислотах 346, 347
 — регидратация 252, 253
 — рентгеновская диффракция 113, 114
 — синтез 369—371, 374
 — спектр инфракрасный 357, 358
 — структура 64—70
 — температура плавления 253
 — температура увлажнения 219
 — термическое разбухание 252
 — удельный вес 252, 253
 — форма и размер частиц 139
 — электронные снимки 142, 143
 Каолинизация 379
 Каолинтон 351
 Катализ 291
 Катионно-обменная способность глинистых минералов 162
 — — — зависимость от температуры увлажнения 221
 — — — методы определения 186, 316
 — — — органические ионы 293
 Катионный обмен в зависимости от размера частиц 171
 — — — от структуры 166, 167
 — — — от температуры 173
- Катионный обмен в неглинистых минералах 165, 166
 — — водородные глины 175—177
 — — замещаемость обменных катионов 177—184
 — — действие концентрации 178
 — — действие нагревания 181
 — — распределение положений обмена 179
 — — ионизация катионов 167—170
 — — история 162
 — — определение 160
 — — положение катионов 167—170
 — — причины 165—167
 — — свойства глинистых минералов 162
 — — степень 170
 — — теория 185, 186
 — — условия реакции 174, 175
 Кварц, высокотемпературные изменения 262—264
 — дифференциальные кривые нагревания 236
 Кордиерит 261
 Корунд 273
 Кривые титрования глинистых минералов 163, 164
 Кристобалит в бентоните 15, 419
 — из аттапульгита 281
 — из галлуазита 254, 255
 — из каолинита 251, 252
 — из монтмориллонита 261
 — из сепиолита 279
 КХ-измерение размеров диффракционных ячеек 110
- Лагунные отложения 412
 Латериты 422
 Латеритные почвы, определение 389—392
 — — процессы выветривания 395—397
 — — состав глинистых минералов 393—395
 Леверьерит 53
 Левизит 68
 Ледниковые отложения 412, 417
 Лейцит 273
 Ленточные отложения 389
 Лепидолит 123
 Лесные почвы 389
- Магматические глинистые минералы 423
 Магний, определение 185

- Межслоевая вода 197
 Меллорит 46, 68
 Метагаллаузит 47
 Метод окрашивания, данные для глинистых минералов 317
 — — ограничения 318—320
 — — описание 317—320
 Монотермит 54
 Монтмориллонит, бентонит 418, 421
 — высокотемпературные фазы 256—266
 — геологическое распределение 413
 — гидротермальные отложения 377—382
 — данные обезвоживания 256—262
 — — — влияние адсорбированных катионов 209—216, 256
 — дифференциальные кривые нагревания 234, 235, 257—263
 — древние осадки 412—421
 — история 48
 — катионно-обменная способность 162
 — классификация членов группы 79
 — кривые обезвоживания 231, 256—257
 — молодые отложения 405—412
 — обезвоженный, структура 258—260
 — оптические свойства 326—331
 — органические комплексы 293—303, 312—313
 — площадь поверхности 362
 — полярные молекулы 298—303
 — постепенная гидратация 216
 — почвы 393—395
 — растворимость в кислотах 347
 — растворимость в щелочах 353
 — регидратация 266—267
 — рентгеновская диффракция 117—120
 — синтез 371, 372
 — спектр инфракрасный 356—358
 — структура 73—84
 — термическое расширение 265
 — удельный вес 265, 363, 364
 — устойчивость гидратации 216, 217
 — форма и размер частиц 148—151
 Морская пена 51
 Морские отложения 405—410, 412
 Муллит из биотита 273
 — из галлаузита 255
 — из иллита 273
 — из каолинита 250—252
 — из монтмориллонита 261
 Мусковит, высокотемпературные фазы 273
 — дифференциальные кривые нагревания 234, 235, 271
 — кривые обезвоживания 232, 233
 — обезвоживание 269, 270
 — растворимость в кислотах 263
 — регидратация 274
 — рентгеновская диффракция 123
 — синтез 373, 374
 — структура 85
 Накрит, гидротермальные отложения 377
 — данные обезвоживания 249
 — история 45
 — метод окрашивания 319, 320
 — оптические свойства 326, 327
 — рентгеновская диффракция 116, 117
 — структура 69
 — форма и размер частиц 145
 — химические анализы 430
 — электронные микрофотографии 146
 Неглинистые минералы, содержащиеся в глинистом материале 14
 — — методы анализа 14, 15
 Нонтронит, гидротермальные отложения 377
 — данные обезвоживания 248—257
 — дифференциальные кривые нагревания 234
 — история 49
 — кривые обезвоживания 231
 — метод окрашивания 319, 320
 — определение 49
 — оптические свойства 326, 327
 — синтез 373
 — состав 79
 — спектр инфракрасный 256
 — структура 77
 — химические анализы 431
 — электронные микрофотографии 150
 Обезвоживание, аллофан 247—248
 — аттапульгит 279, 280
 — биотит 269, 270
 — в зависимости от дифференциальных термических анализов 238
 — — — от оптических данных 325—331
 — вермикулит 267—269
 — галлаузит 253—255
 — иллит 269—272
 — каолинит 248—250

- Обезвоживание, кривые глинистых минералов 229—233
 — методы анализов 228—232
 — монтмориллонит 256—264
 — палыгорскит 279
 — сепиолит 278, 279
 — флогопит 269, 270
- Обменные анионы 187—189
- Обменные катионы 162—187
 — гидратация 209, 216
 — замещаемость, см. Катионный обмен
 — ионизация 167—170
 — методы определения 186
 — органика 292—297
 — размер 180
 — фиксация 184, 185
- Озерные отложения 410—413
- Окременение 381
- Октаэдрические структуры 77—84
 — высокотемпературные изменения 259
- Октаэдрическая структурная ячейка 61
- Оливин 277
- Оптические методы, иммерсионные среды 333—336
 — обсуждение 340
 — ограничения 340—342
 — органические комплексы 316
 — техника ориентированных агрегатов 336, 337
- Оптические свойства, аллофан 326
 — аттапулгит 326, 333
 — вермикулит 326, 332
 — влияние иммерсионной среды 333—336
 — в электрическом поле 338, 339
 — галлуазит 326, 328, 329
 — дупреломление 339, 340
 — действие нагревания 325—331
 — диккит 326
 — иллит 326, 331, 332
 — каолинит 324, 325
 — монтмориллонит 326, 329
 — накрит 326
 — палыгорскит 326, 333
 — сепиолит 326, 333
 — смешанно-слоистые структуры 337, 338
 — хлорит 326, 332
- Органическая молекула, адсорбированная, сопротивление разложению 307
 — геометрия, метод определения 316, 317
 — ориентировка 296
- Органическо-глинистые комплексы, аттапулгит 306
 — — — вермикулит 305, 306
 — — — галлуазит 298—304
 — — — иллит 305
 — — — ионные реакции 292—298, 303, 304
 — — — каолинит 304, 305
 — — — метиляция 312, 313
 — — — монтмориллонит 292—304
 — — — структурные соотношения 312—313
 — — — полярные молекулы 298—304
 — — — термические реакции 296
 — — — техника анализов 313—320
 — — — хлорит 305
- Органофильные глинисто-минеральные комплексы 307—312
 — — — поведение при разбухании 308
- Ориентированных агрегатов техника, микроскопия 336, 337, 340—342
 — — рентгеновская диффракция 111, 120
- Осадки древние, аспидный сланец 415
 — валунная глина 417
 — глинистый сланец 415
 — гумботил 417
 — доломит 416
 — известняк 416
 — кремнистая глина 415, 416
 — состав глинистых минералов, глины 415
 — фуллерова земля 417
 — уголь 416
 — лагунные 412—413
 — молодые, ледниковые 412
 — глауконит 410
 — процессы диагенеза 409, 410
 — речные 411, 412
 — морские 405—409
 — озерные 410—412
- Палыгорскит, высокотемпературные фазы 280
 — данные обезвоживания 279, 280
 — дифференциальные термические кривые 236, 279, 280
 — история 52
 — катионно-обменная способность 162
 — кривые обезвоживания 230, 233, 279

- Пальгорскит, оптические свойства 326, 333
 — определение 52
 — плотность 365
 — почвы 395
 — структура 97, 98
 — химические анализы 433
- Парамонтмориллонит 52
- Педальфер 390
- «Пелинит» 26
- Пеннинит 126, 276
- Периклаз 261
- Пермутит 160, 172—173
- Пирофиллит, высокотемпературные фазы 265
 — дифференциальные кривые нагревания 236
 — метод окрашивания 320
 — синтез 369—374
 — спектр инфракрасный 359
- Планозоли 394
- Пластичность, определение 208
- Плотность, адсорбированная вода 206
 — данные для глинистых минералов 362—365
 — методы определения 362
- Площадь поверхности, данные для глинистых минералов 361—362
 — методы определения 316, 361, 362
- Подзолистые почвы
 — — классификация 389
 — — определение 386, 389, 391
 — — процессы выветривания 397
 — — состав глинистых минералов 394
- Показатели преломления, данные для глинистых минералов 324—333
 — — влияние иммерсионных жидкостей 333—336
 — — действие нагревания 325—331
- Полевые шпаты, изменения при синтезе 373, 374
- Поляризационный фактор 125
- Полярные молекулы, комплексы глинистых минералов 298—304
 — — — органические 308
 — — — природа 298
- Поровая вода 197
- Почвы аридные 392, 393
 — — аazonальные 388
 — — интразональные 388
 — — классификация 388, 389
 — — латерит, см. Латеритные почвы
 — — лёс 389—391
 — — планозол 389, 394
- Почвы аридные, подзолы, см. Подзолистые почвы
 — — прерий, см. Почвы прерий
 — — профиль развития 386—388
 — — пустынь 389—393
 — — рендзина 389, 394
 — — солонец 389, 393—395
 — — солончак 389
 — — состав глинистых минералов 393—395
 — — чернозем 389—393
 — — прерий, определение 389, 392
 — — состав глинистых минералов 394, 395
 — — пустынь, определение 389—392
 — — состав глинистых минералов 393, 394
 — — тундр 389, 390
 — — зональность 388
 — — процессы выветривания 383—386
 — — — цикл выветривания 395—397
- Происхождение глинистых минералов, гидротермальное 376—383
 — — — диагенез 408, 409
 — — — почвы 395—397
 — — — синтез 369—376
- Протеин, реакция обмена 409
- Профили почв 386—388
- Разбухающая решетка 75
- Размеры ионов 180
- Растворимость глинистых минералов в кислотах 346, 350
 — — — — влияние нагревания 347
 — — — — — природа реакций 348
 — — — — в щелочах 350—353
 — — — — — влияние нагревания 347
 — — — — — размеров частиц 351
 — — — — — нейтральные соли 350
 — — — — — природа реакций 348, 349
 — — — — — рациональный анализ 350, 351
 — — — — — электродиализ 350
- Регидратация биотита 274
 — вермикулита 269
 — галлуазита 255
 — иллита 274, 275
 — каолинита 253
 — монтмориллонита 266, 267
 — мусковита 274
 — определение 228
 — сепиолита 280

- Регидратация хлорита 277
- Рентгеновская диффракция, интенсивность в зависимости от замещений в решетках 123, 125
- Рентгеновские диффракционные данные, аттапульгит 131
- — — биотит 122, 123
 - — — вермикулит 127—130
 - — — галлузит 113—119
 - — — диксит 117
 - — — иллит 121—125
 - — — каолинит 113—119
 - — — монтмориллонит 119, 120
 - — — безводный 259, 260
 - — — мусковит 122, 123
 - — — накрит 117
 - — — сепиолит 130
 - — — смешанно-слоистые структуры 131—133
 - — — хлорит 125—127
- Рентгеновский анализ, используя органические комплексы 313—315
- — — применение к глинам 28
 - — — высокотемпературная техника 346, 347
- Речные отложения 411—412
- Сапонит, определение 48—49
- оптические свойства 326
 - состав 79
 - химические анализы 431
 - электронные микрофотографии 151
- Сароспатит 51
- Сауконит 76—77
- оптические свойства 326
 - электронные микрофотографии 152
- Селадонит 55
- Сепиолит, высокотемпературные фазы 278, 279
- данные обезвоживания 278
 - дифференциальные кривые нагревания 236—278
 - древние осадки 412—417
 - история 51
 - катионно-обменная способность 162
 - кривые обезвоживания 230, 233, 278
 - определение 51
 - оптические свойства 258, 259
 - плотность 365
 - почвы 394, 395
 - регидратация 281
 - рентгеновская диффракция 130
 - структура 97
 - форма и размер частиц 155
- Сепиолит, химические анализы 439
- Серицит 378
- Серицитизация 379, 380
- Сидерит 244
- Силлиманит 280
- Силы связи 20
- Синтез глинистых минералов из окислов и гидроокислов 369—373, 373, 374
- — — из полевых шпатов 373, 374
 - — — путем превращений 375
- Синтез Фурье 168
- Смектит (сукновальная глина) 48
- Смешанно-слоистые минералы, данные обезвоживания 282, 283
- — — дифференциальные кривые нагревания 282—283
 - — — классификация 42, 43
 - — — оптические свойства 337, 338
 - — — рентгеновская диффракция 131—133
 - — — структура 100
 - — — электронные микрофотографии 156, 157
- Солонец, состав глинистых минералов 392—395
- определение 389
- Солончак 389
- Соляные отложения 416, 417
- Спектр инфракрасный, данные о глинистых минералах 357—361
- — метод 363, 354
- Структура адсорбированной воды 202—206
- аллофана 64
 - амфибола 61
 - брусита 61, 89
 - вермикулита 92—97
 - галлузита 70—73
 - иллита 84—89
 - каолинита 64—70
 - льда 204
 - монтмориллонита 73—84
 - при катионном обмене 166, 167
 - сепиолита, палыгорскита, аттапульгита 97—100
 - смешанных слоев 100
 - хлорита 89—92
- Структурная наследственность 262
- Структура 17
- значение 18
- Структура, методы анализов 18
- связывающие силы 20

- Тальк, дифференциальные кривые нагревания** 236
Температура плавления аттапульгита 280
 — — вермикулита 268
 — — галлуазита 254, 255
 — — иллита 273
 — — каолинита 252, 253
 — — монтмориллонита 265, 266
 — увлажнения, влияние катионов 219
 — — — обжига 222, 223
 — — в растворах электролитов 221
 — — в зависимости от размера частиц 220
 — — значение для глинистых минералов 219—221
 — — определение 218
 — — причины 221
Термическая диффузность 242
Термическое расширение, бейделлита 252
 — — галлуазита 252, 255
 — — иллита 252
 — — каолинита 252
 — — монтмориллонита 265
 — — сепиолита 279
Тетраэдрическая структурная ячейка 62
Триоктаэдрические структуры 77, 85
 — — рентгеновская диффракция 121, 123
Тундровые почвы, определение 389, 390
 — — состав глинистых минералов 390

Уголь 416
Удельный вес вермикулита 365
 — — галлуазита 363
 — — иллита 363
 — — каолинита 252, 363
 — — монтмориллонита 265, 363
 — — палыгорскита 365
 — — сепиолита 365

Фактор Лоренца 125
Фаратизит 55
Фиксация катионов 184, 185
Флопопит, высокотемпературные фазы 272
 — обезвоживание 269
Форма двупреломления 339, 340
Фолерит 55

Форстерит 264, 277
Фосфаты, определение 189
Фуллерова земля 417
Фумаролы 383

Химические анализы, анохсит 429
 — — аттапульгит 433
 — — вермикулит 433
 — — галлуазит 430
 — — гекторит 431
 — — глауконит 432
 — — иллит 432
 — — каолинит 429
 — — монтмориллонит 430, 431
 — — накрит 430
 — — нонтронит 431
 — — палыгорскит 433
 — — сапонит 431
 — — сепиолит 433
 — — хлорит 432
Хлорит, высокотемпературные фазы 276, 277
 — гидротермальные отложения 377—381
 — данные обезвоживания 275, 376
 — дифференциальные кривые нагревания 236, 275, 276
Хлорит, древние осадки 412—417
 — история 51
 — катионно-обменная способность 162
 — кривые обезвоживания 230—232
 — молодые осадки 405—412
 — определение 51
 — оптические свойства 326, 327, 332
 — органические комплексы 305
 — плотность 365
 — растворимость в кислотах 349
 — регидратация 278
 — рентгеновская диффракция 125—127
 — синтез 375
 — химические анализы 355—360
Хлоритизация 380
Хлоропал 56

Цеолитная вода 278
Цеолитовые минералы 27
 — — ионный обмен 160
Циннвальдит 123

Черноземные почвы, определение 389, 395
 — — состав глинистых минералов 393—395

- Шериданит 176, 277
 Шпинель из биотита 273
 — из иллита 273
 — из монтмориллонита 261, 263
 — из флогопита 273
 — из хлорита 277
- Электродиализ 176, 177, 349
 Электронная микроскопия, основные
 данные 138
 — — метод реплик 139
 — — — оттенения 138
- Электронные микрофотографии алло-
 фана 140, 141
 — — аноксита 144
 — — аттапульгита 154
 — — галлуазита 147, 148
 — — гекторита 152
- Электронные микрофотографии дик-
 кита 145
 — — иллита 153
 — — каолинита 142, 143
 — — монтмориллонита 149
 — — накрита 146
 — — нонтронита 150
 — — сапонита 151
 — — смешанно-слоистых минералов
 158
 — — соконита 152
 — — α -сепиолита 156
 — — β -сепиолита 157
- Энделлит 47
 Энстатит из вермикулита 268
 — — монтмориллонита 261, 264
 — — сепиолита 279
 — — хлорита 277

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Предисловие автора	7
Глава 1. Введение	11
Определения	11
✓ Факторы, обуславливающие свойства глинистых материалов	14
Литература	21
Глава 2. Представления о составе глинистых минералов	23
Старые представления	23
Современные представления	28
Литература	34
Глава 3. Классификация и номенклатура глинистых минералов	42
✓ Классификация глинистых минералов	42
Номенклатура глинистых минералов	44
Сомнительные и неподтвержденные минералы глины	52
Литература	56
Глава 4. Структура глинистых минералов	61
Общие положения	61
Аллофановые минералы	64
Каолинитовые минералы	64
Галлуазитовые минералы	70
Монтмориллонитовые минералы	73
Иллитовые минералы (гидрослюды)	84
Хлоритовые минералы	89
Вермикулит	92
Сепиолит-палыгорскит-аттапульгитовые минералы	97
Смешанно-слоистые минералы	100
Литература	101
Глава 5. Рентгеноструктурные данные	110
Общие положения	110
Каолинитовые и галлуазитовые минералы	113
Монтмориллонитовые минералы	119

Иллитовые минералы	121
Хлоритовые минералы	125
Вермикулитовые минералы	127
Сепиолит-аттапульгит-палыгорскитовые минералы	130
Смешанно-слоистые структуры	131
Литература	133
Глава 6. Форма и размеры частиц глинистых минералов. Электронная микроскопия	138
Общие положения	138
Данные электронной микроскопии по глинистым минералам	139
Литература	158
Глава 7. Ионный обмен	160
Значение ионного обмена	160
Катионный обмен	162
Анионный обмен	187
Литература	190
Глава 8. Система глина — вода	197
Природа адсорбированной воды	198
Плотность первоначально адсорбированной воды	206
Доказательство кристаллического состояния первоначально адсорбированной воды	207
Толщина адсорбированной нежидкой воды	209
Фактор времени	210
Влияние катионов и анионов	210
Ход гидратации монтмориллонита	216
Стабильность гидратации монтмориллонита	216
Влияние адсорбированных органических молекул	217
Теплота увлажнения	218
Литература	223
Глава 9. Дегидратация, регидратация и изменения, происходящие при нагревании	228
Методы исследования	228
Аллофан	247
Каолинит	248
Галлуазит	253
Монтмориллонит	256
Вермикулит	267
Иллит	269
Хлорит	275
Сепиолит-аттапульгит-палыгорскит	278
Смеси глинистых минералов	281
Литература	284

Глава 10. Реакции глинистых минералов с органическими веществами	291
Введение	291
Реакции с монтмориллонитом и галлуазитом	292
Реакции с глинистыми минералами других типов	304
Противодействие адсорбированных органических молекул биологическому разложению	306
Органофильные комплексы глинистых минералов	307
Структурные соотношения в монтмориллонит-органических комплексах	312
Аналитические методы, основанные на реакциях глинистых минералов с органическими веществами	313
Метод окрашивания глинистых минералов	317
Литература	321
Глава 11. Оптические свойства	324
Каолинит	324
Галлуазит	328
Монтмориллонит	329
Иллит	331
Хлориты	332
Вермикулит	332
Сепиолит-аттапульгит-пальгорскит	333
Влияние иммерсионной среды на оптические свойства	333
Методика изучения ориентированных агрегатов	336
Переслаивающиеся смеси глинистых минералов	337
Ориентировка в электрическом поле	338
Двупреломление формы	339
Применение оптических методов исследования при изучении глинистых минералов	340
Литература	342
Глава 12. Различные свойства глинистых минералов	345
Растворимость глинистых минералов	345
Инфракрасные спектры глинистых минералов	353
Площадь поверхности	361
Плотность	362
Литература	365
Глава 13. Происхождение и условия залегания глинистых минералов	369
Синтез глинистых минералов	369
Глинистые минералы гидротермального происхождения	376
Почвы и выветривание	383
Литература	399

Глава 14. Происхождение и условия залегания глинистых минералов (продолжение)	405
Современные осадки	405
Древние осадки	412
Литература	423
Приложение	
Химические анализы	429
Именной указатель	434
Предметный указатель	440

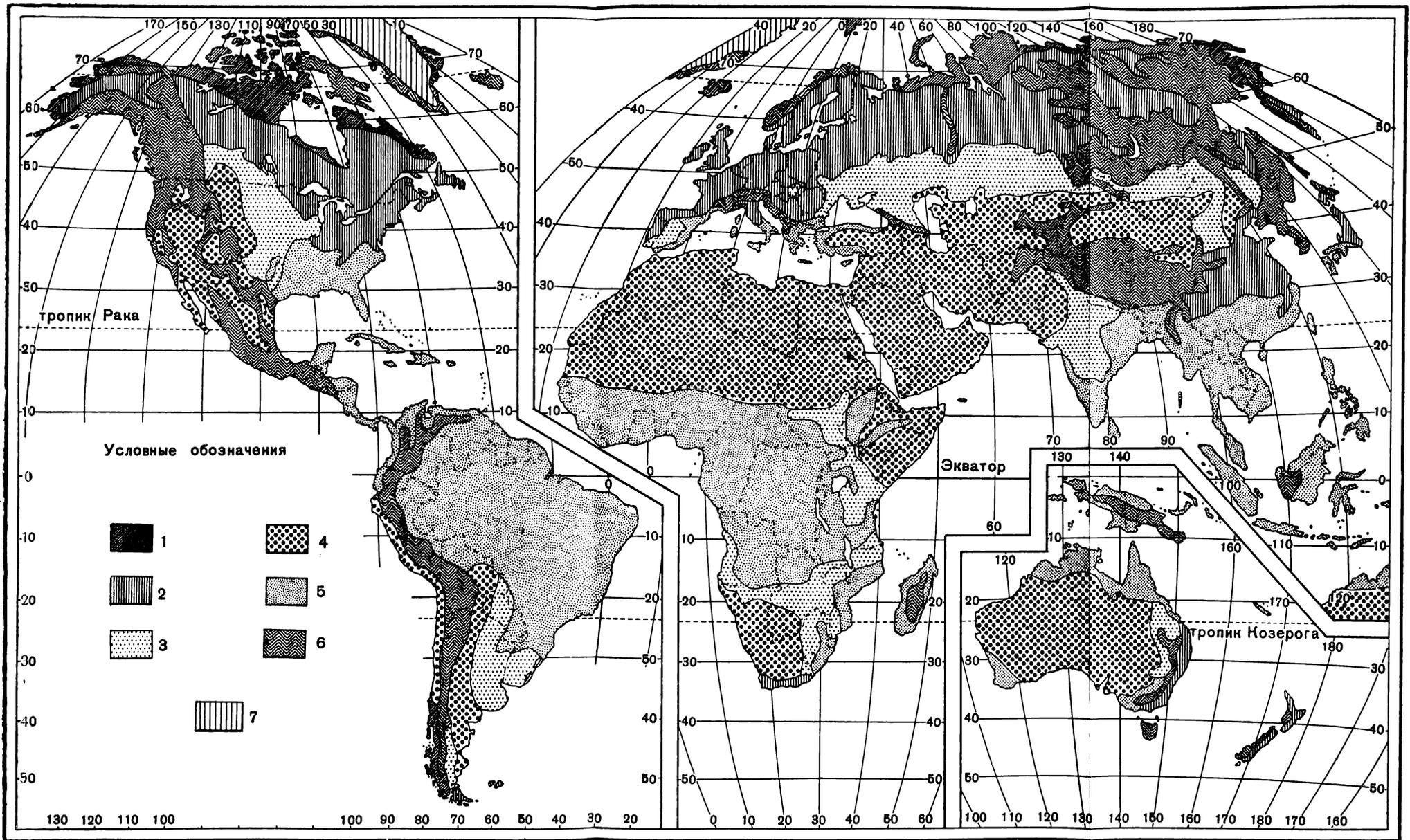
Г р и м
МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИН

Редактор *М. Е. ЯКОВЕНКО*
Технический редактор *И. Я. Думбре*
Корректор *А. А. Смирнова*

Сдано в производство 6/1 1956 г.
Подписано к печати 14,IV 1956 г.
Т-02775. Бумага 60×92¹/₁₆=14,4 бум. л.
28,8 печ. л. в т/ч. 1 вкл.
Уч.-изд. л. 29,8. Изд. № 5/2778.
Цена 22 р. 85 к. Зак. 907.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Министерство культуры СССР.
Главное управление полиграфической
промышленности.
4-я тип. им. Евг. Соколовой.
Ленинград, Измайловский пр., 29.



Фиг. 117. Распределение больших почвенных комплексов (по Уинтерсу и Симонсону [39]).

1—почвы тундр. Почвы холодного климата, покрытые карликовым кустарником и мхом; 2—подзолистые почвы. Лесные почвы умеренного и тропического климата, кое-где покрыты кустарником или травой; 3—черноземные почвы. Почвы влажных и влажно-сухих тропических и субтропических климатов, покрытые лесами и саваннами; 4—пустынные почвы. Почвы сухого, умеренного и тропического климатов, кое-где покрыты кустарником или травой; 5—латозоли. Почвы влажных и влажно-сухих тропических и субтропических климатов, покрытые лесами и саваннами; 6—почвы гор. Тощие каменистые почвы (литозоли), включающие одну или несколько вышеуказанных почв; зависят от климата и растительности, меняющихся с высотой и широтой. Сюда входят значительные площади органических, соляных и других интразональных почв, а также весьма значительные массивы аллювиальных почв вдоль рек Миссисипи, Амазонки, Нила, Нигера, Ганга, Янцзы и Желтой; 7—ледяной покров.

42-51

