

М. И. КУАДЖЕ

МАТЕРИАЛЫ ПО СОСТАВУ, СТРОЕНИЮ И СВОЙСТВАМ  
МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТОВО-ГАЛЛУАЗИТОВОЙ ГРУППЫ

## ВВЕДЕНИЕ

Работы по исследованию природных сорбентов и катализаторов еще не получили систематического широкого развития, несмотря на то, что многие природные сорбенты и катализаторы мало уступают по своим качествам искусственно приготовленным адсорбентам и могли бы с успехом использоваться в большем масштабе.

Всестороннее исследование природных образований различных месторождений нашего Союза может выявить сорбенты и катализаторы высокого качества и расширить возможности их применения в промышленности и других отраслях народного хозяйства.

Мы изучили образцы каолинитово-галлуазитовых глин различных месторождений Союза ССР, применив современные методы исследования вещества. Полученные данные позволяют сравнить эти вещества между собой, так как все исследования производились одним и тем же лицом и одними и теми же методами.

Думаем, что подобные сравнения свойств будут одинаково интересны и для практических и для научных целей.

Физико-химические свойства каолинитово-галлуазитовых глин приведены в табл. 1, а их химический состав — в табл. 2.

Как видно из табл. 1, объемный вес исследованных образцов глин колеблется между 1,25—2,15, а разложенного туфа (обр. № 55) заметно ниже, чем у глин (0,87). По удельному весу исследованные образцы довольно близки между собой (2,18—2,65).

По набухаемости в воде исследованные образцы можно разделить на три группы: к первой группе относятся средне набухающие (2,22—3,00), ко второй группе — мало набухающие (1,00—2,00), а к третьей группе — очень мало набухающие (0,30—1,00).

Реакция водной вытяжки из испытанных образцов (20 г вещества и 100 мл воды) определялась потенциометрически. Кумакская глина, глина обр. № 3 из карьера з-да «Огнеупор», глина обр. № 5 из карьера «Гудрон» и глина обр. № 4 из карьера «Никель» имеют щелочную реакцию водной вытяжки. К кислым и слабокислым относятся все остальные исследованные образцы.

Как видно из табл. 2, содержание  $\text{SiO}_2$  в анализированных образцах глинистых веществ составляет 43,50—60,72%. Несколько завышенное содержание  $\text{SiO}_2$  в некоторых образцах глин связано с наличием в них

Таблица 1

## Физико-химические свойства каолинитово-галлуазитовых глин

№ п/п	Наименование образцов глин и их номера	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	Удельный вес	Относительное набухание	pH вода вытяжки
1	Каолинит (Глуховецкое м-ние, УССР) . . . . .	1,29	2,58	1,50	6,70
2	Каолинит (Просьяновское м-ние, УССР) . . . . .	1,25	2,56	1,54	6,81
3	Термиерит, обр. № 10497 (Франция)	—	2,18	3,00	6,08
4	Накрит (Абгайтуйское м-ние, Восточное Забайкалье) . . . . .	—	2,62	0,30	—
5	Кумакская глина, обр. № 2 . . . . .	2,15	2,65	2,38	7,30
6	Галлуазит, обр. № 25527 (Журавлинское м-ние, Свердловская обл.)	1,35	2,23	1,50	6,28
7	Каолинит, обр. № 26738 (ст. Пологи, УССР) . . . . .	—	2,55	1,97	6,72
8	Глина, обр. № 3 (карьер в-да «Огнеупор», г. Орск) . . . . .	2,12	2,58	1,71	7,20
9	Глина, обр. № 5 (карьер «Гудрон», г. Орск) . . . . .	2,08	2,55	1,25	7,21
10	Глина, обр. № 4 (балластный карьер «Пикель») . . . . .	—	2,60	1,00	7,30
11	Туф разложивший, обр. № 55 . . . . .	0,87	2,48	0,45	6,02
12	Белая глина (Журавлинское м-ние, Свердловская обл.) . . . . .	1,38	2,24	1,60	6,30
13	Глина (Горбское м-ние, Закарпатская обл., УССР) . . . . .	1,53	2,58	2,22	5,36
14	Глина (Тавтимановское м-ние, Башкирская АССР) . . . . .	1,25	2,65	1,23	6,85
15	Глина (с. Карповка, Сычев лог, Рязанская обл.) . . . . .	—	2,55	1,62	6,22
16	Белая глина (хут. Япцен, УССР) . . . . .	—	2,58	1,80	6,70
17	Каолинит (Балайское м-ние) . . . . .	—	2,60	1,55	6,82

кварцевого песка или аморфной кремнекислоты. Содержание TiO<sub>2</sub> варьирует в довольно широких пределах и равняется 0,04—2,02%. Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 21,46—39,01%. Содержание железа для большинства анализированных образцов глин относительно невелико. Содержание гигроскопической влаги 0,12—1,69%, а щелочей 0,08—1,16%. Содержание гигроскопической влаги 1,4—8,15%, а потеря при прокаливании равна 7,70—14,30%. Молекулярное отношение основных окислов до и после предварительной очистки образцов от механических примесей путем отмучивания наглядно показывает, как сильно изменяются эти отношения, приближаясь к теоретической формуле каолинита.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. УСЛОВИЯ ОПЫТА

Для исследованных образцов каолинитово-галлуазитовой группы были получены кривые нагревания (с применением дифференциальной термомпары) в пределах 20—1000°. Платиновые тигли были разделены фарфоровой перегородкой на две половины; в одну половину насыпали проб

испытываемого вещества весом 3—5 г, а в другую — прокаленный при 1000° стандарт (MgO). В ту часть тигля, где помещалась навеска испытываемого вещества, погружался конец дифференциальной термопары, а в стан-

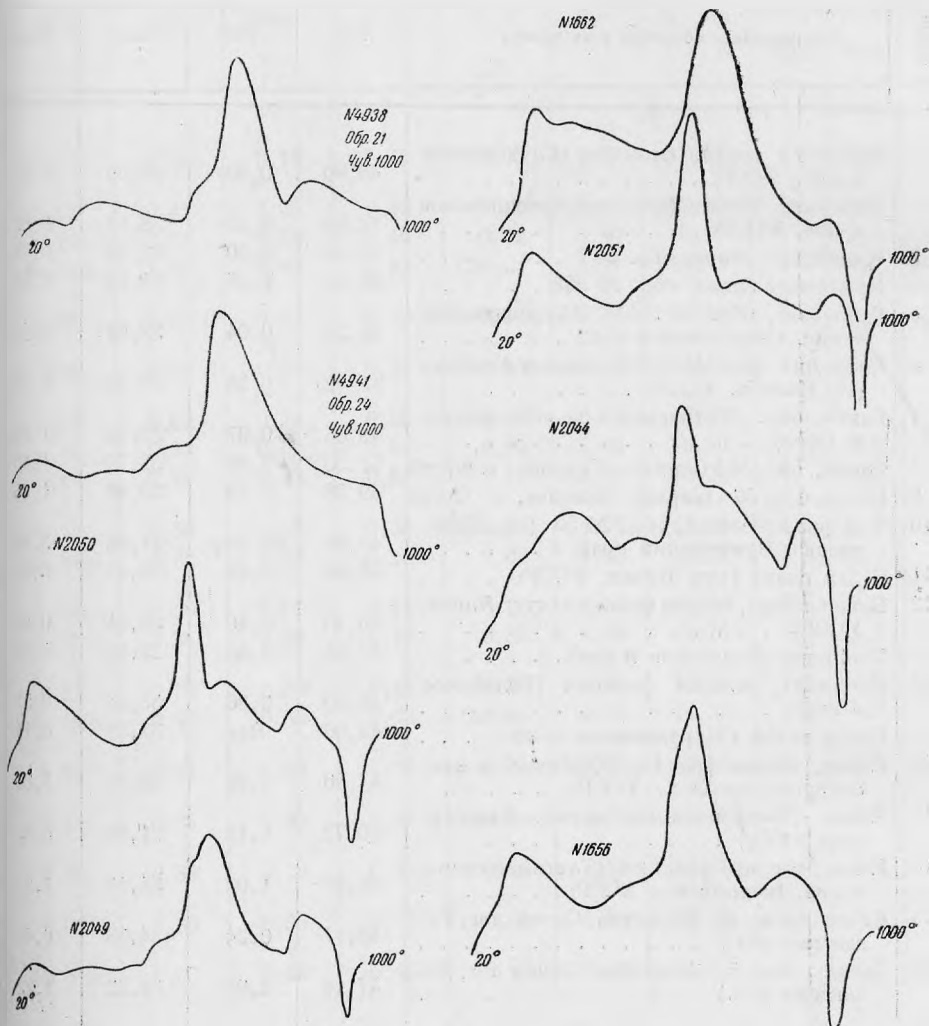


Рис. 1. Кривые нагревания глин.

Обр. №. 4938 — каолинит; обр. № 4941 — каолинит; обр. № 2050 — террилит; обр. № 2049 — накрит.

Рис. 2. Кривые нагревания глин.

Обр. № 1662 — нуманская глина; обр. № 2051 — галлуазит; обр. № 2044 — смесь каолинита с галлуазитом; обр. № 1656 — глина.

дарт — конец нормальной термопары. Платиновые тигли с веществом и термопарами помещали в тигельную платиновую печь. Затем печь тщательно прикрывали асбестовым листом. Опыт длился 70—80 мин.

Температура печи повышалась со скоростью нагревания 12° в минуту. Запись кривой производилась фотографическим путем на аппарате Саладена — Ле Шательера.

На термограммах абсциссой служит температура  $t$ , а ординатой — разность температур между испытываемым и нейтральным веществом  $\Delta t$ .

## Химический состав каолинитов

№ анализа	Наименование образцов и их номера	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	Каолинит, тонкая фракция (Глуховецкое м-ние, УССР) . . . . .	46,90	0,30	38,05	0,58
2	Каолинит, тонкая фракция (Просьяновское м-ние, УССР) . . . . .	46,58	0,25	38,12	0,62
3	Кумакская глина, обр. № 2 . . . . .	50,32	0,80	32,24	0,78
4	Кумакская глина, обр. № 358 . . . . .	48,12	1,28	31,19	1,50
5	Галлуазит, обр. № 25527 (Журавлинское м-ние, Свердловская обл.) . . . . .	43,50	0,04	38,09	0,42
6	Каолинит, обр. № 26738, тонкая фракция (ст. Пологи, УССР) . . . . .	45,92	0,58	38,33	0,58
7	Глина, обр. № 3 (карьер з-да «Огнеупор», г. Орск) . . . . .	49,05	0,67	32,92	1,48
8	Глина, обр. № 5 (карьер «Гудрон», г. Орск)	51,30	0,25	32,70	1,40
9	Глина, обр. № 4 (карьер «Никель», г. Орск)	49,58	0,75	33,18	1,35
10	Туф разложившийся, обр. № 55 (ст. Кипарисово, Приморский край) . . . . .	47,86	Не опр.	31,66	3,88
11	Белая глина (хут. Явцен, УССР) . . . . .	48,90	0,87	35,17	0,40
12	Белая глина, тонкая фракция (хут. Явцен, УССР) . . . . .	45,70	0,40	39,01	0,46
13	Каолинит (Балайское м-ние) . . . . .	57,04	0,64	29,10	1,12
14	Каолинит, тонкая фракция (Балайское м-ние) . . . . .	48,90	0,36	36,24	0,52
15	Белая глина (Журавлинское м-ние) . . . . .	44,00	Нет	37,58	0,14
16	Глина, тонкая фракция (Горбское м-ние, Закарпатская обл., УССР) . . . . .	44,80	0,25	28,36	5,85
17	Глина (Тавтимаповское м-ние, Башкирская АССР) . . . . .	60,72	1,16	21,46	0,85
18	Глина, тонкая фракция (Тавтимаповское м-ние, Башкирская АССР) . . . . .	46,20	1,03	34,10	1,16
19	Белая глина (с. Карповка, Сычев лог, Рязанская обл.) . . . . .	49,77	0,24	34,93	0,46
20	Белая глина (с. Карповка, Сычев лог, Рязанская обл.) . . . . .	47,18	2,02	36,22	1,22

Примечание. Химические анализы № 1, 2, 3 и 6 произведены П. А. Волновым и А. И. 19—В. А. Кленовой, Т. Л. Ждановой и В. М. Кобылиной; № 5 — П. А. Смольяниновым; №

Полученные кривые нагревания глинистых веществ приведены на рис. 1—4. Эндо- и экзотермические эффекты сведены в табл. 3.

Из термограмм на рис. 1—4 и отмеченных на них эндо- и экзотермических эффектов ясно видно, что мы имеем здесь ряд типичных представителей минералов каолинита, галлуазита и их смеси. Кривая нагревания галлуазита весьма близка к кривой нагревания каолинита, но отличается эндотермической остановкой при 100—150°, которой нет у каолинита. Однако если в смеси с каолинитом имеются аморфные вещества, то кривая нагревания такой смеси сходна с термограммой ка-

Таблица 2

галлуазитовых глин (вес. %)

FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> O	—H <sub>2</sub> O	П. п. п.	Молекулярные отношения		
							R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
0,08	0,32	0,12	0,45	0,08	1,40	13,25	1	2,0	2,1
0,12	0,45	0,20	0,48	0,12	1,65	12,80	1	2,0	2,0
0,14	0,70	0,54	0,46	0,01	3,90	10,54	1	2,6	2,6
Не опр.	1,16	0,60	0,32	Следы	4,91	11,05	1	2,5	2,8
0,08	0,40	0,37	0,22	0,02	3,80	13,56	1	2,1	2,5
0,02	0,09	0,04	0,21	0,06	1,67	12,60	1	2,0	2,0
0,12	0,62	0,74	0,56	0,08	3,75	10,35	1	2,5	2,4
0,21	0,48	0,52	0,61	0,10	3,55	9,30	1	2,8	2,3
0,16	0,41	0,53	0,82	0,16	3,20	10,25	1	2,4	2,1
0,14	0,50	0,38	0,33	Следы	4,98	11,30	1	2,0	2,7
Не опр.	0,32	0,28	0,18	0,04	2,08	11,25	1	2,3	2,0
Не опр.	0,30	0,02	0,15	0,20	2,25	11,40	1	2,0	2,0
0,09	0,34	0,26	0,48	0,86	1,04	9,76	1	3,2	2,0
0,12	0,28	0,80	0,42	0,50	2,10	10,50	1	2,2	2,0
Не опр.	0,43	0,04	0,04	Следы	4,00	14,30	1	2,0	2,2
0,07	0,87	1,69	1,16	0,30	8,15	7,70	1	2,4	2,5
0,21	0,95	0,90	0,41	Следы	4,22	9,10	1	2,7	2,6
0,20	0,86	0,79	0,38	0,08	5,40	9,06	1	2,0	2,3
0,07	0,30	0,36	0,15	0,05	1,90	12,26	1	2,4	2,0
Не опр.	0,60	0,08	0,45	0,15	3,18	12,21	1	2,0	1,7

номера вым: № 4 — Л. Б. Тумилович; № 7, 8 и 9 — Н. В. Лазаревым и Соколовой; № 10—14 и № 15 — Ф. Н. Аносовым.

дуазита. Таким образом, наряду с наличием на термограммах каолинита и галлуазита характерных эндо- и экзотермических эффектов, мы замечаем еще ряд различной интенсивности эндо- и экзотермических эффектов, связанных с наличием в исследуемых образцах минеральных примесей, которые оказывают влияние на характер кривых нагревания. Поэтому для определения галлуазита приходится прибегать к помощи электронного микроскопа. Сказанное подтверждают приводимые ниже результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследований тонкой фракции (<1 μ) глинистых минералов.

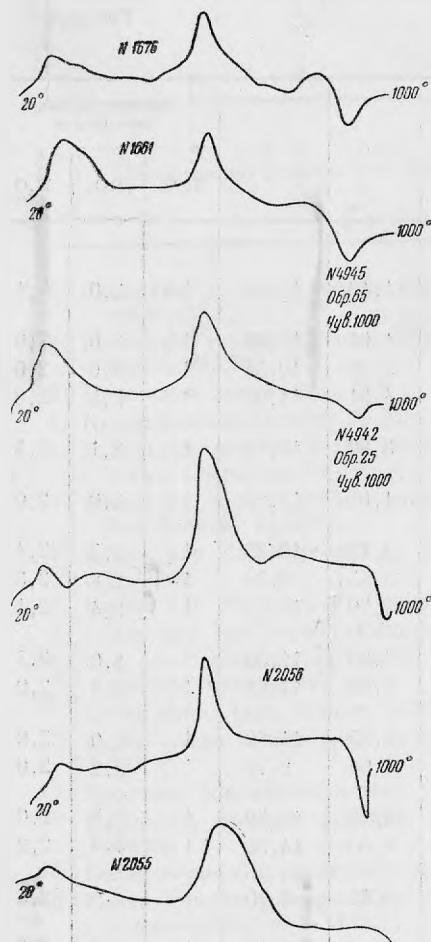


Рис. 3. Кривые нагревания глин.

Обр. № 1676 — глина; обр. № 1661 — глина;  
обр. № 4945 (55) — туф выветрелый; обр. 4942  
(25) — белая глина; обр. № 2056 — цимолит;  
обр. № 2055 — леверьерит.

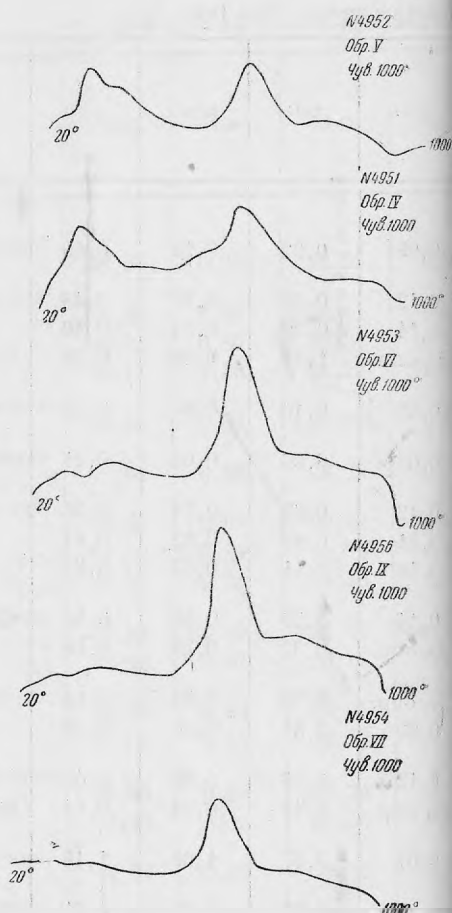


Рис. 4. Кривые нагревания глин.

Обр. № 4952 — глина; обр. № 4951 — глина;  
обр. № 4953 — белая глина; обр. № 4956 —  
белая глина; обр. № 4954 — каолинит.

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТОВО-ГАЛЛУАЗИТОВОЙ ГРУППЫ

За последние 15—20 лет в Советском Союзе и за рубежом появилось значительное количество работ по изучению глинистых веществ — сорбентов, катализаторов и т. д., с применением рентгенографического анализа.

Трудами многих ученых накоплен большой материал по изучению тонкодисперсных веществ: глин, почв, илов и т. д.

Изданы уже определители минералов по рентгенограммам, как, например, Болдырева с сотрудниками (1939), Седлецкого (1939, 1941), Гинзбурга и Рукавишниковой (1951), Горбунова, Цюрупы и Шурыгиной (1952), существует рентгенография коллоидов и тканей Катца (1937) и др.

Если раньше тонкодисперсные глинистые вещества считали аморфными, то с тех пор, как стали применять рентгенографический метод к изу-

чению порошков, установлено, что многие коллоиды имеют кристаллическую структуру.

Рентгенографический метод позволяет идентифицировать тонкодисперсные глинистые минералы, если они встречаются в относительно больших количествах, но когда они в небольшом количестве находятся в смеси с большим количеством других минералов, то их можно распознать лишь с трудом, потому что они маскируются минералами, имеющими с ними общие линии. Эта трудность возрастает по мере уменьшения величины кристалла, так как в этом случае дифракционные линии становятся более широкими и размытыми.

Следует отметить, что при определении минералов глин прямое сравнение рентгенограмм дает более удовлетворительные результаты, чем сравнение вычисленных межплоскостных расстояний с отмеченными в литературе. В табл. 4 приводятся данные рентгенографического исследования тонкой фракции ( $< 0,2 \text{ м}$ ) глин каолинитово-галлуазитовой группы различных месторождений Советского Союза.

Рентгенографически минералы каолинитово-галлуазитовой группы определяются значительно легче, чем минералы монтмориллонитовой группы, так как дают характерный, богатый интенсивными линиями спектр. Фон на рентгенограммах минералов каолинитово-галлуазитовой группы обычно слабый, что, по видимому, обусловлено их малой дисперсностью и хорошей окристаллизованностью. Разграничение отдельных минералов в пределах данной группы, так же как и в пределах монтмориллонитовой группы, весьма трудно или невозможно, потому что они дают почти один и тот же дифракционный спектр (табл. 4). В смеси с другими минералами они идентифицируются лучше минералов монтмориллонитовой группы. Определение минералов каолинитово-галлуазитовой группы, если их содержание в смеси 10—15% и выше, не представляет особых затруднений. Однако, когда небольшое количество минералов каолинитово-галлуазитовой группы находится в смеси с большим количеством других минеральных веществ, расшифровка их рентгенографическим методом становится почти невозможной. Наиболее характерные линии каолинита соответствуют следующим значениям  $d$ : 7,135 о. с., 7,045 с., 7,000 о. с., 4,430 сл., 4,425 сл., 4,261 сл., 4,164—4,165 сл., 3,575 о. о. с. и о. с., 3,360—3,362 различной интенсивности, 2,580 ср. сл., 2,295 ср. сл., 2,377 ср., 2,335 ср. сл., 1,653 ср. с., 1,580 ср. сл., 1,485 ср., 1,300 с. и ср. сл., 1,305 ср. с. и ср. сл., 1,275—1,280 различной интенсивности, 1,240 ср. и сл. и др. (табл. 4).

Приводим наиболее характерные линии типичного галлуазита из Журавлинского месторождения для сравнения их с линиями каолинита: 10,030 о. о. сл., 7,735 ср., 5,685 сл., 4,430 о. с., 3,609 ср., 2,572 ср., 2,370 сл., 1,978 о. о. сл., 1,680 ср., 1,480 ср. о. с., 1,300 ср. сл., 1,290 с., 1,272 ср., 1,238 ср. сл. (табл. 4).

Наряду с линиями каолинита и галлуазита на рентгенограммах отмечен ряд линий диккита и накрита, например, 4,165 сл., 3,575 о. с., 3,343 ср., 3,077 о. о. сл., 2,588 ср. сл., 2,341 сл., 2,337 о. сл., 2,228 о. сл., 1,790 сл., 1,780 ср., 1,545 ср. сл., 1,480 о. о. с., 1,457 о. сл., 1,488 ср., 1,370 ср. сл., 1,278 ср., 1,238 ср. сл.

Из приведенных в табл. 4 величин дифракционных линий ясно видно, что некоторые из них принадлежат минералам диккиту и накриту, но наряду с этим многие линии являются общими как для каолинита, так и для галлуазита.

На рентгенограммах минералов каолинитово-галлуазитовой группы отмечен ряд линий, характерных для минералов кремнезема: 4,261 ср. сл.,

## Термические эффекты различных минералов

№ п/п.	№ термограммы	Наименование образцов и их номера	Эндо	Экзо	Эндо
1	4938	Каолинит (Глуховецкое м-ние, УССР) . .	140	330	400
2	4941	Каолинит (Просляновское м-ние, УССР) . .	140	210	300
3	2050	Термиерит, обр. № 10497 (Франция) . . .	110	430	—
4	2049	Накрит (Абагайтуйское м-ние, Вост. Забайкалье, от П. В. Калинина) . . . . .	100	200 и 380	300 и 400
5	1662	Кумакская глина, обр. № 2 (Орский р-н)	130	180	220
6	2051	Галлуазит (Журавлинское м-ние, Свердловская обл., от Н. А. Смольянинова) .	130	—	—
7	2044	Каолинит, обр. № 26738 (Шологское м-ние, УССР) . . . . .	100—260	400	460
8	1656	Глина, обр. № 3 (карьер з-да «Огнеупор», г. Орск) . . . . .	150	350	—
9	1676	Глина, обр. № 5 (карьер «Гудрон», г. Орск) . . . . .	130	400	—
10	1661	Глина, обр. № 4 (Балластный карьер, «Никель», г. Орск) . . . . .	140	190	200
11	4945	Туф разложившийся, обр. № 55 (ст. Кипарисово, Приморский край, от В. Т. Быкова) . . . . .	150	—	—
12	4942	Белая глина (Журавлинское м-ние, УССР, от Н. А. Смольянинова) . . . . .	130	200	300
13	2056	Цимолит, обр. № 27200 (Днепропетровская обл.) . . . . .	115	200	250
14	2055	Левьерерит, обр. № 12433 (Франция) . .	120	—	—
15	4952	Глина (Горбское м-ние, Закарпатская обл., УССР, от И. В. Гринберга) . . . . .	160	220	240
16	4951	Глина (Тавтимяновское м-ние, Башкирская АССР) . . . . .	150	300—400	—
17	4953	Белая глина (с. Карповка, Сычев лог, Рязанская обл.) . . . . .	150	200	300
18	4956	Белая глина (хут. Янцен, УССР) . . . . .	—	—	—
19	4954	Каолинит (Балайское м-ние, Красноярский край) . . . . .	—	—	—

4,050 ср., 3,430 о. о. сл., 3,343 ср., 2,750 о. сл., 2,477 сл., 2,28—2,29 сл., 2,211 о. о. сл., 2,125 ср. сл., 2,190 сл., 2,118 о. сл., 1,932 сл., 1,820 ср., 1,535 ср., 1,388 о. о. сл., с 1,335 ср. с. и др. Хотя большая часть линий кремнезема по величине  $d$  совпадает с характерными линиями других минералов (слюды, монтмориллонитовая группа и т. д.), но по габитусу колец линий минералов группы Si обычно легко отличить от совпадающих с ними линиями других минералов. Основные линии минералов окислов Si (кварца, кристобалита, халцедона) проявляются на рентгенограммах и в смеси с аморфными веществами даже тогда, когда содержание минерала в смеси не превышает 2—3%. Кварц может быть открыт в смеси с аморфным кремнеземом, даже если его содержится 0,7—0,5%. Дифракционный спектр кристобалита по количеству линий богаче, чем спектр кварца, и



Таблица 3

каолинитово-галлуазитовой группы

Экзо	Эндо	Экзо	Эндо	Экзо	Эндо	Экзо	Примечание
435	550	673	718	800	853	1000	Ясный, по небольшой изгиб
500	610	710	800	925 слаб.	950 слаб.	1000	Ясный изгиб
—	554	625	665	800	845	955	Резкий скачок
—	625	—	—	800	850	965	То же
470	610	—	—	825	860	950	» »
400	570	660	700	885	930	980	» »
520	565	630	650	820	870	975	» »
—	570	725	—	—	800	925	» »
—	550	770	—	—	840	920	Довольно резкий изгиб
330	550	720	—	—	800	900	То же
—	590	—	—	—	—	950	» »
400	580	700	750	—	—	990	Резкий изгиб
340	575	—	—	—	—	980	То же
490	625	—	—	—	—	980	Заметный, по не большой изгиб
500	600	710	750	—	—	945	Заметный изгиб
—	610	—	—	820	—	990	То же
500	625	720	—	—	—	995	Резкий скачок
—	630	720	—	—	800	1000	То же
—	620	—	—	—	—	1050	Ясный изгиб

вообще заметно отличается от последнего. Наиболее характерными линиями кристобалита являются линии, подчеркнутые выше. На рентгенограммах линии халцедона, как это отмечено и в литературе, полностью совпадают с линиями кварца по величине  $d$ , но несколько слабее их по интенсивности.

Кроме того, на рентгенограммах каолинитов и минералов каолинитово-галлуазитовой группы отмечен ряд линий, характерных для минералов монтмориллонитовой группы: 15,630 ср., 14,520 о. о. с. и о. сл., 9,968 о. о. сл., 9,898 о. о. сл., 5,820 о. сл., 4,500 ср., 4,261 ср., 3,069 о. сл., 3,020 сл., 2,800—2,835 о. сл., 2,57—2,58 ср., 2,500 о. сл., 2,235 сл., 1,825 сл., 1,790—1,780 ср. сл., 1,680 ср., 1,660 ср. с., 1,54—1,57 с. и сл., 1,490 с., 1,300 с. и 1,240 сл.

Рентгенографическая характеристика минералов  
(Институт кристаллографии АН СССР,  
Условия съемки: излучение железное ( $\lambda_{\alpha} = 193\text{А}$ ); диаметр камеры

№ копеец	Каолинит (Глуховское м-ние)		Глина (Тавитмановское м-ние)		Белая глина (с Карпонка)		Каолинит (Балайское м-ние)	
	эксп.	120 мАч	эксп.	212 мАч	эксп.	162 мАч	эксп.	150 мАч
	d	I	d	I	d	I	d	I
1	15,630	ср.	—	—	—	—	—	—
2	—	—	14,506	сл.	—	—	—	—
3	12,287	о. сл.	—	—	—	—	12,287	о. сл.
4	10,457	сл.	10,080	о. сл.	10,081	сл.	10,365	ср. сл.
5	—	—	—	—	—	—	—	—
6	8,880	сл.	—	—	8,546	ср. сл.	8,546	о. о. сл.
7	—	—	7,735	сл.	—	—	—	—
8	(7,000) $\beta$	ср.	—	—	(7,045) $\beta$	ср.	(7,000) $\beta$	ср. сл.
9	7,000	о. с.	—	—	7,045	с.	7,000	с.
10	5,575	о. о. сл.	5,190	о. сл.	5,630	о. сл.	5,630	о. сл.
11	4,940	о. о. сл.	—	—	4,940	сл.	—	—
12	4,687	сл.	(4,500) $\beta$	о. о. сл.	—	—	—	—
13	4,483	о. сл.	4,500	ср.	—	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—
15	4,425	о. сл.	—	—	4,425	ср. сл.	4,425	о. о. сл.
16	4,164	о. сл.	4,261	ср. сл.	4,165	сл.	4,261	о. сл.
17	3,739	сл.	—	—	3,741	сл.	—	—
18	(3,575) $\beta$	ср.	—	—	(3,575) $\beta$	ср. сл.	(3,575) $\beta$	ср.
19	3,575	о. о. с.	3,575	о. с.	3,575	о. с.	3,575	о. о. с.
20	3,400	о. сл.	3,430	о. о. сл.	3,379	сл.	(3,343) $\beta$	о. сл.
21	—	—	3,359	о. о. с.	—	—	3,343	ср.
22	3,105	сл.	3,270	о. сл.	3,117	о. сл.	3,077	о. о. сл.
23	3,020	о. сл.	3,010	о. о. сл.	—	—	—	—
24	—	—	2,835	о. сл.	—	—	2,802	о. о. сл.
25	2,770	сл.	2,750	о. о. сл.	2,770	сл.	—	—
26	2,565	сл.	2,580	ср. сл.	2,575	ср. сл.	2,588	ср. сл.
27	2,500	о. сл.	2,510	сл.	2,500	сл.	—	—
28	—	—	2,450	ср. сл.	—	—	—	—
29	2,377	ср.	2,370	сл.	2,380	ср. сл.	2,397	ср.
30	—	—	—	—	—	—	—	—
31	2,285	сл.	2,295	ср. сл.	2,285	ср. сл.	2,295	о. сл.
32	2,195	сл.	2,185	о. о. сл.	2,195	сл.	2,188	о. о. сл.
33	2,118	о. сл.	2,125	ср. сл.	2,135	о. о. сл.	2,132	о. сл.
34	1,932	о. сл.	1,975	о. сл.	1,927	о. о. сл.	1,990	ср. сл.
35	1,890	о. сл.	1,820	с.	—	—	—	—
36	(1,780) $\beta$	сл.	—	—	—	—	—	—
37	1,780	ср.	—	—	1,780	ср.	1,790	ср. сл.
38	(1,658) $\beta$	ср. сл.	—	—	—	—	(1,666) $\beta$	о. сл.
39	1,658	ср. с.	—	—	1,658	ср. с.	1,666	ср.
40	1,615	ср.	—	—	—	—	—	—
41	1,580	ср. сл.	—	—	1,573	о. сл.	1,577	о. сл.

<sup>1</sup> Автор выражает свою глубокую благодарность Е. П. Мшериной и И. И. Лямзину, которые

Таблица 4

каолинитово-галлуазитовой группы<sup>1</sup>

аналитик Е. П. Мецеракова)

90,5 мм; напряжение 35—40 кV; продолжительность 20—25 час.

Кумакская глина, обр. № 2		Белая глина (хут. Янцен)		Туф разложивший, обр. № 55		Глина (Горбское м-ние)		Галлуазит, обр. № 25527	
эксп.	120 мАч	эксп.	162 мАч	эксп.	151 мАч	эксп.	228 мАч	эксп.	165 мАч
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	14,506	о. о. с.	—	—	14,520	о. о. с.	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,081	ср. с.	—	—	—	—	10,050	сл.	10,030	о. о. сл.
—	—	9,898	о.о.сл.	9,968	о. сл.	—	—	—	—
—	—	8,421	сл.	—	—	—	—	—	—
7,795	ср.	—	—	7,620	сл.	7,915	о. сл.	7,735	ср.
—	—	(7,135)β	ср.	—	—	—	—	—	—
7,135	ср. с.	7,135	о. с.	—	—	7,315	сл.	—	—
5,575	о. сл.	5,575	о. сл.	5,715	ср.	5,820	о. сл.	5,685	сл.
—	—	4,885	о. сл.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	(4,588)β	о. сл.	(4,500)β	ср. сл.	(4,430)β	ср. сл.
—	—	4,464	о. сл.	4,588	ср.	4,500	с.	4,430	ос.
—	—	—	—	(4,413)β	сл.	—	—	—	—
4,430	сл.	—	—	4,413	о. с.	4,305	ср. сл.	—	—
—	—	—	—	—	—	4,050	ср.	—	—
—	—	3,714	ср.	3,600	сл.	3,979	о.о.сл.	—	—
(3,575)β	ср. сл.	—	—	—	—	—	—	(3,609)β	о. о. сл.
3,575	о. с.	3,575	о. с.	—	—	3,540	о.о.сл.	3,609	ср.
(3,362)β	сл.	—	—	—	—	(3,345)β	ср. сл.	—	—
3,362	с.	3,362	о.о.сл.	—	—	3,345	о. с.	—	—
3,069	о.о.сл.	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,834	о. сл.	—	—	—	—	2,800	о.о.сл.	—	—
—	—	—	—	2,750	о. сл.	—	—	—	—
2,535	ср. сл.	2,568	ср.	2,533	с.	2,575	ср.	2,572	ср.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,477	сл.	2,473	о. сл.	—	—
2,360	ср. сл.	2,388	ср.	2,367	ср. сл.	2,372	о. сл.	2,370	сл.
2,304	сл.	2,341	сл.	—	—	2,337	о. сл.	—	—
2,228	о. сл.	2,211	о.о.сл.	—	—	2,235	о.о.сл.	—	—
2,170	о. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	2,135	о.о.сл.	2,125	о. сл.	—	—
1,994	сл.	1,988	о. сл.	1,957	о.о.сл.	1,985	о. сл.	1,978	о. о. сл.
1,825	сл.	—	—	1,840	о. сл.	1,812	сл.	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,790	сл.	1,790	сл.	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	(1,685)β	о. сл.	—	—	—	—
1,670	ср. сл.	—	—	1,685	ср. сл.	1,660	о. сл.	1,680	ср.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,545	ср. сл.	—	—	—	—	—	—	—	—

способствовали обработке материала, а также консультировали при его оформлении.

№ образца	Каолинит (Глуховское м-ние)		Глина (Тавитмановское м-ние)		Белая глина (с. Карповка)		Каолинит (Балайское м-ние)	
	эксп.	120 мАч	эксп.	212 мАч	эксп.	162 мАч	эксп.	150 мАч
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
42	(1,535)β	о. о. сл.	(1,535)β	ср. сл.	—	—	—	—
43	1,535	ср.	1,535	с.	1,534	сл.	1,539	ср. сл.
44	—	—	(1,490)β	ср. сл.	—	—	(1,490)β	сл.
45	1,485	ср.	1,490	ср. сл.	1,483	о. с.	1,490	ср. с.
46	—	—	1,440	ср. сл.	1,438	о. о. сл.	—	—
47	1,388	о. о. сл.	1,380	ср.	—	—	—	—
48	1,363	о. о. сл.	—	—	1,358	о. о. сл.	1,370	ср. сл.
49	1,335	ср. с.	—	—	1,332	ср.	1,337	ср.
50	(1,300)β	ср.	—	—	—	—	(1,300)β	о. сл.
51	1,300	с.	1,305	ср. с.	1,305	ср. с.	1,300	ср. с.
52	—	—	(1,275)β	о. сл.	1,295	ср. с.	—	—
53	1,275	сл.	1,275	ср.	1,275	ср. сл.	1,280	ср. сл.
54	1,258	сл.	1,255	сл.	—	—	—	—
55	1,240	сл.	1,240	ср.	1,240	сл.	—	—
56	—	—	—	—	1,230	сл.	—	—
57	—	—	1,215	ср. сл.	—	—	—	—

Примечание. Обозначения интенсивности: о. о. с.— очень и очень сильная; о. с.— очень о. сл.— очень слабая; о. о. сл.— очень и очень слабая.

Нужно отметить, что указанные выше линии не характерны для монтмориллонитовой группы в буквальном смысле слова, так как многие из них встречаются и у других минералов, содержащихся в тонких фракциях различных природных образований (глин, почв, илов и т. д.).

Наиболее индивидуальной, по мнению некоторых авторов, является линия, отвечающая  $d = 4,05 - 4,15 \text{ \AA}$ , но у большинства представителей монтмориллонитовой группы интенсивность этой линии слабая и ею при идентификации не пользуются. Поэтому рентгенографическое определение минералов тонкодисперсных глинистых веществ (каолинитовой, монтмориллонитовой групп и др.) приходится производить по совокупности всех линий их дифракционного спектра и, как сказано выше, по габитусу колец. При работе с камерами большего диаметра (100 мм), как правильно отмечает ряд исследователей, задача идентификации монтмориллонита значительно упрощается, потому что на рентгенограмме получается кольцо, отвечающее  $d = 13 - 19 \text{ \AA}$  и являющееся, по указанию ряда авторов, весьма индивидуальным и характерным признаком при определении этого минерала.

Кроме того, на некоторых рентгенограммах был отмечен ряд линий слюды (4,940 сл., 3,741 сл., 2,770—2,777 сл., 2,380 ср. сл.), пирофиллита (5,715 ср., 1,685 ср.), метагаллуазита (2,533 с., 1,275 сл.), гётита и гематита (2,750 о. сл., 2,135 о. о. сл., 1,957 о. о. сл., 1,840 о. сл.).

Таблица 1 (продолжение)

Кумакская глина, обр. № 2		Белая глина (хут. Янцев)		Тuff разложен- ный, обр. № 55		Глина (Горбское м-ние)		Галлуазит, обр. № 25527	
эвсп.	1:0 mAh	эвсп.	162 mAh	эвсп.	151 mAh	эвсп.	228 mAh	эвсп.	165 mAh
d	I	d	I	d	I		I		I
—	—	—	—	—	—	(1,530)β	о.о.сл.	—	—
—	—	—	—	—	—	1,530	ср. сл.	—	—
—	—	(1,493)β	ср. сл.	(1,485)β	ср.	(1,488)β	о.о.сл.	(1,480)β	ср. сл.
1,493	с.	1,493	ср. с.	1,485	о. о. с.	1,488	ср.	1,480	о. о. с.
1,457	о. сл.	1,440	о. сл.	—	—	—	—	—	—
1,383	сл.	—	—	—	—	—	—	—	—
1,370	ср.	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,340	ср. сл.	1,353	о.о.сл.	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,300	ср. сл.	1,305	ср. с.	1,300	ср. сл.	1,305	ср. сл.	1,300	ср. сл.
—	—	—	—	—	—	—	—	1,290	с.
1,280	сл.	1,275	ср. сл.	1,278	ср. с.	1,275	сл.	1,272	ср.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1,238	ср.	—	—	1,238	ср. сл.
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

сильная; с. — сильная; ср. с. — среднесильная; ср. — средняя; ср. сл. — среднеслабая; сл. — слабая.

### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТОВО-ГАЛЛУАЗИТОВОЙ ГРУППЫ

Основную массу тонкодисперсных глинистых веществ составляют каолинит, галлуазит, монтмориллонит, иллит и другие близкие к ним минералы. Обычно эти глинистые минералы слагают тонкие фракции (0,005—0,001 мм и меньше) глин, почв, илов и т. д., поэтому изучение и расшифровка их представляют значительные трудности.

Расшифровка глинистых минералов требует применения комплекса современных физико-химических методов исследования. Один из таких методов — электронная микроскопия.

О роли и значении электронного микроскопа в исследовании минералов глин, почв, илов, сорбентов, катализаторов и синтетических веществ сообщалось в периодической печати, а также появились статьи и книги с описанием применения электронного микроскопа к минералам глин: Арден (Arden, 1940), Бартон (Burton) и Коль (Cohl) 1942, Верднер (1944), Лебедев (1946) и др.

Интересны работы М. Ф. Викуловой (1949, 1950, 1952), которая изучала минеральный состав различных глинистых веществ при помощи электронного микроскопа. В. Т. Быков и М. И. Куадже (1951) изучали природные сорбенты и катализаторы, В. Т. Быков, В. М. Лукьянович и Л. В. Радужкевич (1952) изучали природные сорбенты Дальнего Востока.

М. И. Куадже (1953<sub>1,2</sub>) изучал глинистые минералы, природные сорбенты, катализаторы и др.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Навеску в 1—3 г размачивают в дистиллированной воде в фарфоровой чашке. После разминания между пальцами и размешивания суспензии переводят в стакан емкостью 200—300 см<sup>3</sup>. Через 24—48 час. верхнюю 10—15 см суспензии сливают осторожно и разбавляют дистиллированной водой до слабой опалесценции.

Каплю суспензии вещества наносят на сетку, покрытую коллодиевой пленкой, укрепленной в объектодержателе, и высушивают на воздухе или в термостате при 20—25°. Пригодность препарата контролируют при просмотре под микроскопом (препарат не должен быть слишком густым, а пленка не должна быть разорвана или покороблена). Высушенный пригодный препарат исследуют в электронном микроскопе. После создания вакуума изображение предмета рассматривают на флюоресцирующем экране и характерные участки препарата фотографируют.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучая природные сорбенты и катализаторы, автор собрал значительный и разнообразный материал, который был подвергнут всестороннему исследованию. Ниже приводятся некоторые электронно-микроскопические снимки тонкой фракции глинистых веществ главным образом каолинитовой и галлуазитовой групп и их смеси.

На электронно-микроскопических снимках тонкой фракции (< 1 мкм) типичных минералов глин Глуховецкого, Балайского, Кумакского, Присяновского месторождений и месторождения Шпергау (рис. 5, 6, 7, 8, 14, 15 и 16) видны шестигранные пластинки различной толщины и размеров с внутренними углами 103—140°, аналогичные встречаемым в более крупных фракциях каолинитовых веществ. Однако при внимательном рассмотрении указанных снимков можно заметить еще слюдopodobные чешуйки различной толщины и размеров, неправильной формы, более тонкие к краям. Кроме того, встречаются обломки кристаллов каолинита. Сравнивая абсорбцию электронов коллоидной поверхностью с абсорбцией мельчайшими пластинками каолинита и принимая во внимание их максимальную сгущенность, можно определить толщину пластинок приблизительно в 20 мкм, что соответствует определениям, сделанным по рентгенографическим снимкам. Диаметр пластинок 0,1—0,5 мкм.

На рис. 9, 10 и 12 приведены электронно-микроскопические снимки белых глин, в основном состоящих из каолинита и небольшого количества галлуазита.

Рассматривая в электронный микроскоп тонкую фракцию белой глины из Журавлинского месторождения, мы видим кристаллы галлуазита игольчатой формы (удлиненные, узкие и тонкие пластинки, а может быть и трубочки) с ровными срезами на концах (рис. 11), иногда сросшихся подобно коленчатым двойникам. Исследованный образец глины почти полностью содержит каолинита, так что глину из Журавлинского месторождения можно считать типичным галлуазитом. Эти данные согласуются с результатами, полученными термическим, рентгенографическим и другими методами. (Кроме того, изучены сорбционные и каталитические свойства).

На рис. 13 для сравнения приведен электронно-микроскопический снимок галлуазита из Северной Каролины (по Бартону и Коль, 1942). Галлуазит

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ СНИМКИ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТО-  
ВО-ГАЛЛУАЗИТОВОЙ ГРУППЫ

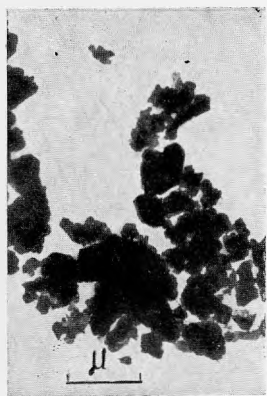


Рис. 5. Каолинит глуховецкий (тонкая фракция).  $\times 8000$ .

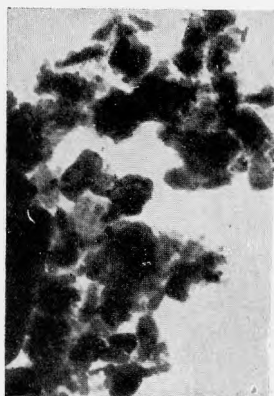


Рис. 6. Каолинит балайский (тонкая фракция).  $\times 8000$ .

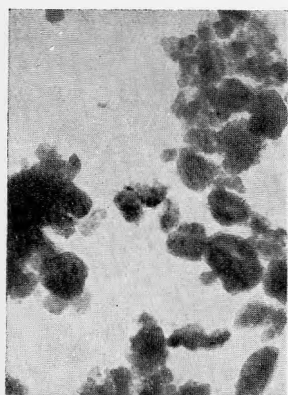


Рис. 7. Кумакская глина обр. 2—каолинит (тонкая фракция).  $\times 8000$ .



Рис. 8. Кумакская глина — каолинит (тонкая фракция).  $\times 8000$ .



Рис. 9. Каолинит с галлуазитом. С. Карповка (тонкая фракция).  $\times 8000$ .



Рис. 10. Каолинит с галлуазитом. Хут. Янцев (тонкая фракция).  $\times 8000$ .

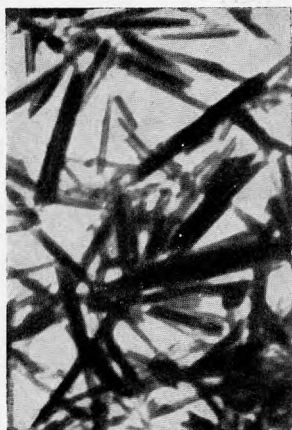


Рис. 11. Галуазит журавлинский (тонкая фракция).  $\times 20\ 000$ .

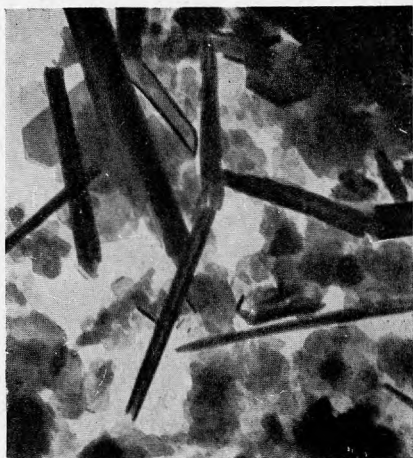


Рис. 12. Каолинит с галуазитом. Ст. Пологи (тонкая фракция).  $\times 20\ 000$ .



Рис. 13. Галуазит из Северной Каролины (по Бартону и Коль, 1942).  $\times 30\ 000$



Рис. 14. Каолинит из Шпергау (по Ардену, Энделлу и Гофману, 1940).  $\times 50\ 000$



Рис. 15. Каолинит просяновский, прокаленный при  $200^{\circ}$ .  $\times 17\ 400$ .



Рис. 16. Каолинит просяновский, прокаленный при  $700^{\circ}$ .  $\times 20\ 700$ .



дуазит дает прекрасные кристолкристаллы шестоватого габитуса, близко напоминающие кристаллы нонтронита<sup>1</sup>, но отличающиеся от них ровными чистыми краями. Кристаллы галлуазита напоминают длинные, узкие и тонкие полоски с ровными срезами на обоих концах. Бартон и Коль пишут, что при увеличении в 44 000 раз большинство пластинок имело длину около 1  $\mu$  и ширину 0,05  $\mu$ .

Изменение формы минералов глин представляет большой интерес, так как от этого в значительной степени зависят сорбционные и каталитические свойства глины в целом. В качестве примера мы выбрали типичный каолин из Просяновского месторождения. Образец выдерживали в термостате, а затем просматривали в электронном микроскопе. При этом оказалось, что у прокаленного при 200° образца заметно форма частиц не изменилась, но после прокаливания в термостате при 700° в течение 4—5 час. этот образец очень заметно изменился и его частицы приобрели форму частиц монтмориллонита. Одновременно изменились сорбционные и каталитические свойства вещества.

Основными предпосылками для отнесения глинистого вещества к тому или иному минеральному виду являются форма частиц и степень резкости их контуров. У частиц, слагающих каолинитовые и галлузитовые минералы, резкие контуры, а для минералов глин монтмориллонитовой группы характерны частицы с расплывчатыми или размытыми контурами.

При рассматривании тонкодисперсных глинистых веществ в электронном микроскопе сравнительно легко узнаются каолинит, галлуазит, монтмориллонит и другие минералы. Однако бывает очень трудно отличить монтмориллонит от бейделлита или бейделлит от гидрослюдь, образующей удлиненные пластинки. Изучение глинистых веществ тонкой фракции при помощи электронного микроскопа, так же как и остальные методы физико-химического анализа, не дает полной характеристики состава, структуры и генезиса исследуемого вещества, поэтому оно должно обязательно дополняться другими методами исследования.

Преимущества данного метода перед другими заключаются в том, что он позволяет видеть частицы величиной меньше 1  $\mu$ , судить о степени дисперсности и однородности исследуемого вещества, контролировать состав фракций, подвергаемых любым анализам, следить за изменениями в составе, структуре сорбентов и катализаторов в процессе работы с ними. Однако электронный микроскоп не может заменить рентгенографический и другие методы исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Свойства веществ зависят от их состава, структуры и генезиса. Знание этих трех моментов является необходимым условием для правильной оценки качества добываемых образцов земель.

2. При современном состоянии наших знаний необходимо пользоваться комплексными методами исследования природных глин, так как в этом случае получаются наиболее надежные результаты.

3. Комплексное изучение природных образований с применением современных методов исследования вещества позволяет выяснить состав, структуру, генезис и свойства и сопоставлять активности исследуемых образцов между собой и с активностью естественных и синтетических сор-

<sup>1</sup> По Викуловой, в состав нонтронита входит множество удлиненных щепковидной формы тонких кристаллов длиной до 0,3  $\mu$  с острыми и расщепляющимися концами, а также более толстые и крупные зерна или агрегаты неправильной и изометрической формы с расплывчатыми корнями.

продукты сформировались в форме магии и вытянутого по долине аггломератового потока, состоящего из крупных и мелких глыб, погруженных в мельчайший пепел.

Сольфатары и мofетты на соседних старых куполах в продолжение долгих лет сильно изменяли лаву. Сернистые газы и образующаяся серная кислота разлагали лаву и выносили из нее различные элементы; на поверхности отлагались сульфаты, которые затем растворялись и смывались водами. Сама же лаву в процессе длительного воздействия на нее газовых и жидких растворов изменялась в галлуазитовые и каолинитовые глины, а местами — в опаловые сыпучки.

В строении вулканического аппарата вулкана в целом купола представляют форму извержения очень вязких лав в заключительную фазу развития вулкана, отражая далеко зашедшую эволюцию магмы в очаге. Лавы куполов отличаются от лав более ранних потоков большого конуса Швелуча более кислым составом, более низкой температурой и большей вязкостью.

Химический состав эвтакситовых и брекчиевидных лав куполов и потоков приведен в табл. 1, а их минеральный состав — в табл. 2.

Таблица 1.

Химический состав лавы Швелуча в %  
(аналитики: Н. Н. Шаврова и И. М. Шумило)

Компоненты	Лаву купола 1944—1948 гг.		Лаву потока древнего конуса	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	59,57	57,64	57,46	57,46
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,51	0,76	0,72	0,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	16,44	17,10	17,00	17,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,11	3,35	4,56	4,56
FeO . . . . .	2,49	3,64	2,64	2,64
MnO . . . . .	0,29	0,11	0,12	0,12
CaO . . . . .	6,43	7,41	7,38	7,38
MgO . . . . .	4,04	4,05	4,10	4,10
K <sub>2</sub> O . . . . .	2,72	1,65	1,74	1,74
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,27	3,76	3,77	3,77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	—	0,29	0,26	0,26
BaO . . . . .	—	0,03	0,03	0,03
SO <sub>3</sub> . . . . .	—	0,03	0,02	0,02
Потери при прокаливании . . .	0,28	0,24	0,25	0,25
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	0,12	0,12	—	—
Сумма . . . . .	100,27	100,18	100,05	100,05

Лавы, как показывают анализы, относятся к двуокислородным андезитам, представителям щелочноземельной магмы.

Характерной особенностью лав Швелуча является широкое развитие в них кристобалита. Он присутствует в красных разновидностях древних полосчатых лав ранних извержений (Меняйлов, 1945), в лавках (рис. 2) купола извержения 1944—1948 гг. и дайках.

Полосчатость в дайке андезито-базальта развита параллельно контакту и проявляется в связи с различной степенью окисления пористых и плотных



Рис. 2. Кристобалит около плагиоклаза в центре шлифа.  $\times 90$ , без анализатора.



Рис. 3. Опал (серый), образованный по плагиоклазу.  $\times 46$ , николи +.

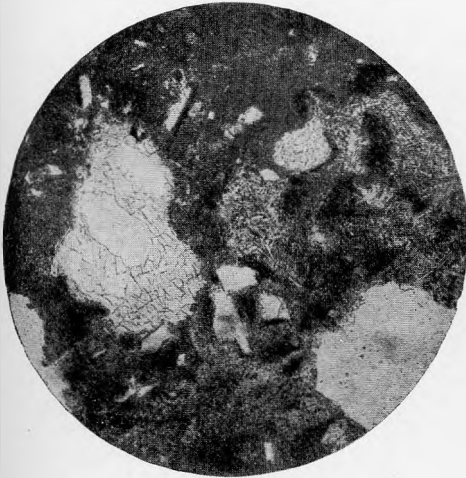


Рис. 4. Кристобалит (черепичатый) в порках базальта. Камчатка.  $\times 46$ , без анализатора.

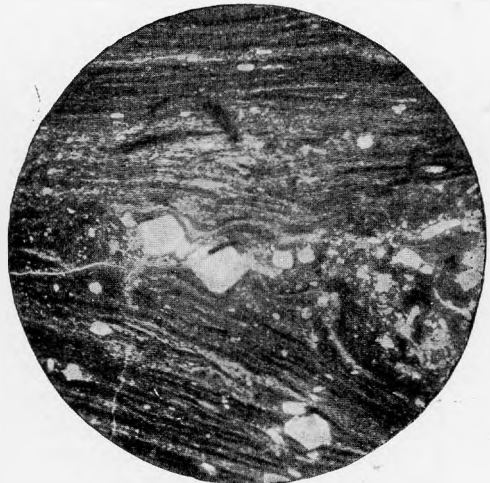


Рис. 5. Полосчатый базальт, содержащий кристобалит в порках.  $\times 46$ , без анализатора.