

О. С. ГРУМ-ГРЖИМАЙЛО

О МИНЕРАЛОГИИ ТРОШКОВСКОЙ ГЛИНЫ

Известное Трошковское месторождение глины в Якутской АССР в течение последних лет исследовалось сотрудниками Иркутского государственного университета, Института огнеупоров, ГИКИ, НИИСтройкерамика, ИГЕМ АН СССР. В результате было выяснено, что в верхних слоях месторождения наряду с каолинитом имеется, а иногда и преобладает монтмориллонит, в то время как нижние горизонты сложены в основном каолинитом и дегидратированным галлуазитом. Относительно роли галлуазита в трошковских глинах мнения исследователей серьезно различаются. Указывалось, что в трошковских глинах содержится от долей до 70% галлуазита (Августинник, 1957). Настоящее комплексное исследование было предпринято для выяснения роли галлуазита в весьма распространенной на месторождении серой камнеподобной разновидности глины типа «кристалл».

Оптический анализ. При изучении под микроскопом было установлено, что исследуемая глина имеет конгломератовидную текстуру, обусловленную наличием среди тонкодисперсной массы включений зерен кварца, сравнительно крупных (до 300 мк) червеобразных кристаллов каолинита и сильно измененных зерен полевого шпата. Цементирующая тонкодисперсная масса обычно слабо поляризует, но местами изотропна. Полагают (Яковлева, 1952), что изотропные участки в трошковских глинах сложены галлуазитом, а слабо поляризующие — смесью каолинита и монтмориллонита. Показатели преломления агрегатов ориентированных частиц $< 1 \text{ мк}$: $n'_g = 1,557$; $n'_p = 1,550$. В остатке на сите 10 000 *отс/см*² помимо кварца, полевого шпата и каолинита обнаружены единичные зерна халцедона, мусковита, циркона, пирита и гематита.

Химический анализ. Результаты химического анализа глины «кристалл» (аналитик Л. И. Коршикова) следующие (вес. %):

SiO ₂	49,98	MgO	0,70
Al ₂ O ₃	34,78	SO ₃	Сл.
TiO ₂	0,14	K ₂ O + Na ₂ O	0,30
Fe ₂ O ₃	0,60	П. п. п.	12,86
CaO	0,84	Сумма	100,20

Содержание «свободного» кварца 4,88%. Состав поглощенных оснований (в мг-экв на 100 г): Ca 18,00; K+Na 0,80; Mg 2,77; сумма 21,57. Состав водорастворимых солей (в мг-экв на 100 г): OH 0,52; Cl 0,34; Ca 0,70; Mg 0,55; SO₄ 0,57.

Электроноскопический анализ. С помощью электронного микроскопа были выделены следующие разновидности глинистых частиц: изометрич-

ные с неровными краями, псевдогексагональные, короткостолбчатые, конические.

Изометричные с неровными краями зерна составляют основу глины. Их размеры колеблются от долей до 1—2 мк. Преобладают частицы с диаметром менее 0,5 мк. Самые мелкие зерна 0,5 мк и менее обычно прозрачные, крупные — полупрозрачные или темные. Края зерен могут быть угловатыми, сглаженными, иногда прямолинейными на каком-либо участке или зазубренными. Характер контуров позволяет предположить, что среди рассматриваемых зерен могут находиться различные минералы. Больше всего угловатые зерна напоминают каолинит, а с зазубренными краями — обломки кристаллов галлуазита или гидрослюда.

Псевдогексагональные по форме зерна очень редки. Их размеры почти никогда не превышают 0,5 мк. Углы у них, как правило, сглажены. По-видимому, эти зерна относятся к каолиниту.

Короткостолбчатые зерна бывают двух видов: тонкие и толстые. Для тонких зерен характерна строгая прямолинейность длинных сторон, прозрачные или полупрозрачные, иногда расщепленные концы и изредка ступенчатая поверхность. Ступени (их две-три) располагаются параллельно длинным сторонам и, видимо, обусловлены отщеплением части зерна по спайности. На основании указанных свойств описанные зерна могут быть отнесены к гидрослуде. Они крайне редки.

У толстых короткостолбчатых зерен длина в 2—3 раза превышает ширину, которая равна толщине. Вдоль оси зерен иногда наблюдается светлая полоса. Концы зерен либо ровные, либо зазубренные и просвечивают. Поперечные размеры в некоторых случаях резко изменяются (рис. 1, 1). Иногда у зерен можно зафиксировать плохо выраженные неровные грани и полости в сердцевинах. Встречаются также кольцевидные и полигональные формы, возможно, являющиеся небольшими, как бы стоящими на подложке кристаллами. Края зерен нечеткие. Даже при работе с микроскопом, имеющим высокую разрешающую способность, не всегда удается получить четкие изображения. Чем это вызвано, пока неясно. Т. Ф. Бейтс (Бейтс, Хильдебрандт, 1962) объясняет такой «пушистый» облик кристаллов неровностями поверхности. Существует мнение, что расплывчатость контуров вызвана поверхностным слоем кристаллов, атомы которого находятся в неупорядоченном состоянии. Последнее более вероятно. Микродифракционный анализ толстых короткостолбчатых зерен позволяет однозначно отнести их к галлуазиту (рис. 2). Следует отметить, что при изучении галлуазита с помощью микродифракции были обнаружены сильно деформированные кристаллы и кристаллы с различными осями удлинения.

Среди конических зерен, как и среди короткостолбчатых, выделяются тонкие и толстые. Тонкие зерна имеют вид равнобедренных треугольников с углом 35—40° в вершине. Противолежащая вершине грань в отличие от двух других обычно неровная, и зерно здесь просвечивает. Иногда у этой грани наблюдается небольшой треугольный прозрачный язычок (см. рис. 1, 2). В других случаях язычок, по-видимому, обломан. Описываемые зерна характеризуются большим постоянством размеров: 0,5 мк по высоте треугольника. Встречаются они редко, и генезис их неясен.

Толстые конические зерна отличаются большим разнообразием параметров. Обычно это усеченные конусы с углами 10—30°, длина 0,1—1 мк. Весьма важной особенностью их является наличие вдоль оси просвечивающей полосы, расширяющейся к основанию конуса (см. рис. 1, 3). В оттененных препаратах иногда достаточно наглядно видно, что зерна с прозрачной полосой вдоль оси представляют собой полые тела, напоминающие кульки. Учитывая несомненное наличие в глине галлуазита, можно допустить, что рассматриваемые зерна являются как бы частично развернутыми труб-



Рис. 1. Различные типы короткостолбчатых и конических зерен. Зарисовки по микрофотографиям

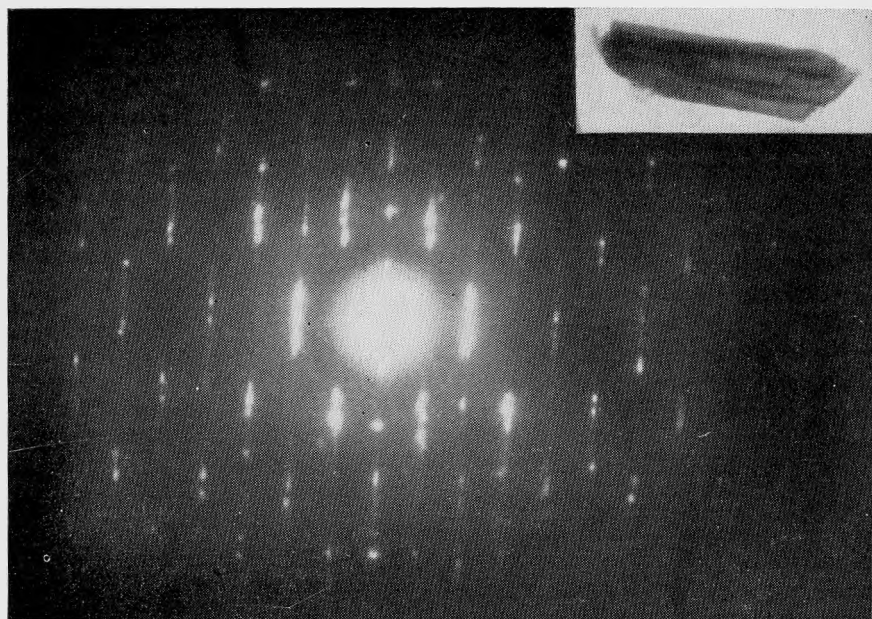


Рис. 2. Микродифракция короткостолбчатого кристалла галлузита (показан в правом верхнем углу рисунка). Выполнено А. И. Горшковым

ками этого минерала. Подтверждением этой точки зрения может служить возрастание количества конусообразных зерен в прокаленных при 300–600°С препаратах.

Особую, и притом многочисленную, группу среди конических зерен составляют X-образные сростки кристаллов галлуазита (см. рис. 1, 4). Четко различимые двойники встречаются сравнительно редко, но вообще среди конических зерен они, по-видимому, преобладают.

Рентгеновский анализ. Результаты съемки ориентированного образца (фракция <1 мк) приведены в таблице.

Межплоскостные расстояния глины. Трубка БСВ-2, $\text{CoK}\alpha$ -излучение, 45 кв, 10 ма, D-57 мм, экспозиция 3 час, Fe-фильтр

$d/n, \text{Å}$	I	$d/n, \text{Å}$	I	$d/n, \text{Å}$	I	$d/n, \text{Å}$	I
13,8*	1	2,75	2	1,665	6	1,492	5
7,2	10	2,52	5	1,624	3	1,376	1
4,47	4	2,393	6	1,580	1	1,343	2
4,19	3	2,298	6	1,541	4	1,308	3
3,86	1	2,193	4	1,492	5	1,285	1
3,34	4	1,790	3	1,376	1	1,240	3

* Линия 13,8 Å относится к монтмориллониту, остальные — к минералам группы каолинита.

Рентгенограммы трех образцов показаны на рис. 3. Характер дифракционной картины неориентированного образца (число линий, их интенсивности и диффузность) позволяет сделать вывод о частичном несовершенстве структуры каолинитового минерала, находящегося в глине. Если сопоставить значения межплоскостных расстояний из таблицы и рис. 3, А

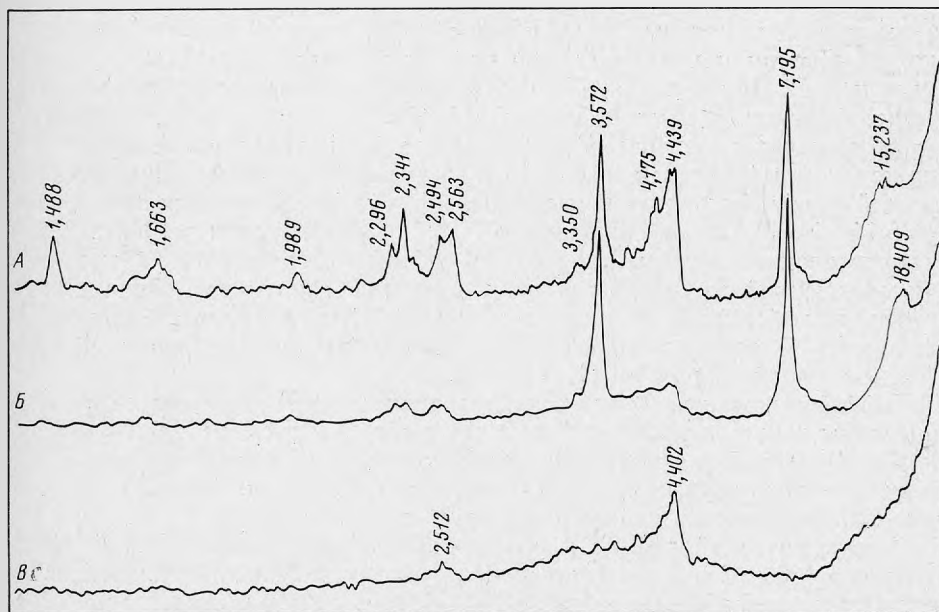


Рис. 3. Рентгенограммы фракции <1 мк

А — образец не ориентирован; Б — образец ориентирован и насыщен глицерином; В — образец прокален при 600°С в течение 3 час. Условия съемки: УРС-50И, $\text{CoK}\alpha$ -излучение, 45 кв, 25 ма. Межплоскостные расстояния в Å. Выполнено Б. А. Сахаровым

с соответствующими данными, которые приводят В. А. Дриц, А. А. Кошаев (1960) и Бриндли (Рентгеновские методы..., 1965), то по степени совершенства структуры исследуемый каолинит займет промежуточное положение между высокоупорядоченным каолинитом и весьма неупорядоченным по оси b (обр. 17 в статье Дрица и обр. 7 в статье Бриндли). Следует, однако, иметь в виду, что характер рассматриваемой дифракционной картины может быть в какой-то степени обусловлен присутствием в пробе галлуазита.

Рентгенограмма ориентированного и насыщенного глицерином образца (см. рис. 3, Б), несомненно, доказывает, что в глине имеется небольшое количество монтмориллонита (линия $15,237 \text{ \AA}$ после насыщения образца глицерином сместилась до $18,409 \text{ \AA}$).

Прокаленный при 600° C образец интересен, во-первых, тем, что главная базальная линия монтмориллонита, появление которой можно было ожидать на рентгенограмме в области $9,5 \text{ \AA}$ (Рентгеновские методы..., 1965), отсутствует (см. рис. 3, В). Не исключено, что это связано с разрушением монтмориллонита уже при температуре 600° C . Другая особенность данной рентгенограммы (см. рис. 3, В) заключается в присутствии на ней широких (диффузных) линий при $4,402$ и $2,512 \text{ \AA}$. Впервые это отмечено А. С. Быстриковым (НИИСтройкерамика). В. А. Дриц полагает (устное сообщение), что эти линии возникли в связи с сохранением частичной упорядоченности атомов в дегидратированном каолините (метакаолините). На возможность наличия в метакаолините остаточной окристаллизованности в виде двухмерной упорядоченности указывает Бринди (Рентгеновские методы..., 1965). В этой же работе Рой и др. показали, что рефлексы от метакаолинита могут быть получены до 825° C . Хилл получил рентгенограмму метакаолинитовой фазы, на которой была и линия в области $4,43 \text{ \AA}$. Частичная двухмерная упорядоченность в исследуемых образцах подтверждается также данными электронографии.

Электронографический анализ. На электронографию были представлены те же образцы, которые исследовались при помощи дифрактометра (см. рис. 3). Съемку и интерпретацию электронограмм провели В. С. Супольников и З. В. Врублевская. По данным этих исследователей, на электронограмме фракции $< 1 \text{ мк}$ рефлексы с $k \neq 3l$ не разрешаются, рефлексы с $k = 3l$ несколько размыты. Геометрическое расположение последних и их интенсивности (рефлексы $20 l$ и $13 l$) указывают на то, что минерал, слагающий пробу, относится к каолиновой группе с базисными параметрами $a_0 = 5,14$, $b_0 = 8,92$; псевдопериодом $c_0 \cong 7$ и псевдоуглом $\cong 104,5^\circ$. Итак, судя по электронограмме, природный образец А относится к каолиниту с несовершенной структурой; возможна примесь галлуазита. Анализ электронограммы образца В, прокаленного при 600° C , показал, что разрушенный каолиновый минерал (очень сильно разупорядоченный вариант А) имеет базисные параметры $a_0 = 5,14$, $b_0 = 8,92$.

Дифференциальные термический и термовесовой анализы выполнены для глины и для фракции $< 1 \text{ мк}$ в чистом виде и в смеси с $\text{В}_2\text{O}_3$ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что кривые ДТА и обезвоживания глины и фракции $< 1 \text{ мк}$ не имеют существенных отличий. Это свидетельствует о большой близости минерального состава глины в целом и ее тонкой части.

Эндотермический эффект в области 600° C и экзотермический эффект в области 1000° C принадлежат минералам группы каолинита. Небольшой эндотермический эффект в области 150° C , по-видимому, связан с примесью монтмориллонита, но частично этот эффект может быть обусловлен несовершенством структуры каолинита (Виколова, 1957).

По индексу формы ($i = a/b$; см. рис. 4), который равен $0,60 - 0,65$, можно предположить наличие в пробах $20 - 30\%$ галлуазита (Цветков и др., 1960).

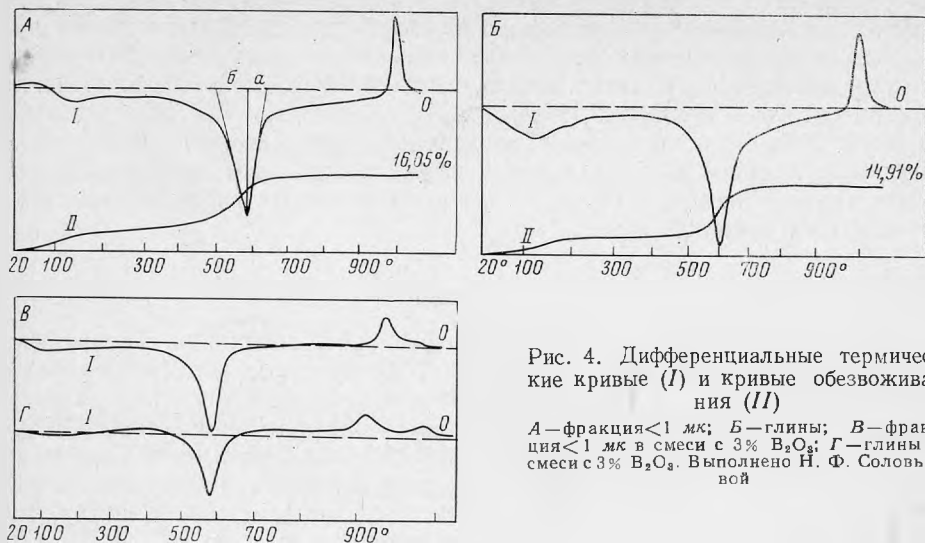


Рис. 4. Дифференциальные термические кривые (I) и кривые обезвоживания (II)

А — фракция < 1 мк; Б — глины; В — фракция < 1 мк в смеси с 3% B_2O_3 ; Г — глины в смеси с 3% B_2O_3 . Выполнено Н. Ф. Соловьевой

Присутствие галлуазита в заметном количестве подтверждается кривыми ДТА проб с добавками B_2O_3 (см. рис. 4, В и Г). На этих кривых наблюдаются раздвоение экзотермического эффекта в области $1000^\circ C$ и отчетливое смещение одной его части в область более низких температур ($910-930^\circ C$). Как считают некоторые исследователи (Colgrave, Rigly, 1952, 1953; Пилоян, Вальяшихина, 1970), такое смещение характерно для галлуазита, но не свойственно каолиниту.

Кривые обезвоживания показывают, что значительная часть кристаллизационной воды (12,2%, см. рис. 4, А и 11,5%, см. рис. 4, Б) теряется в области второго эндотермического эффекта, т. е. в области разрушения решетки каолиновых минералов. Это позволяет подсчитать их общее количество, которое для фракции < 1 мк составляет 87,0%, а для глины — 82,0%. В области первого эндотермического эффекта теряется 3,8 и 3,4% влаги, что могло бы соответствовать 20—25% монтмориллонита. Однако такого его количества нет в изученных пробах, поэтому можно допустить, что лишь часть воды связана с монтмориллонитом (которого, видимо, не более 10—12%), а другая часть удерживается каолинитом за счет его тонкодисперсности или несовершенства структуры (Викулова, 1957).

Суммируя результаты приведенных анализов, можно сделать заключение о несомненном наличии галлуазита в изученной пробе. Это доказывается таким «прямым» методом исследования, как микрофракция, и подтверждается ДТА и электроноскопией. Количество галлуазита, однако, пока не может быть определено с большой точностью. По данным ДТА, его содержание оценивается в 20—30%.

Рентгеновский метод не дал и не мог дать аргументов, которые позволили бы уверенно разделить каолинит и галлуазит. Известно, что рентгенограммы этих минералов отличаются главным образом интенсивностью линий, и для их разделения с помощью рентгеноструктурного анализа требуется предварительная обработка глины различными реагентами. Проводить же такую обработку для получения специальных органо-минеральных комплексов в данном случае представляется нецелесообразным. Исследование под электронным микроскопом показало, что трошковский галлуазит отличается от обычных галлуазитов короткостолбчатым габитусом и сильной деформацией кристаллов. Наличие деформированных и «угнетенных» (неестественных по форме) кристаллов может осложнить процесс получения органо-минеральных комплексов, формирование которых связано с внед-

рением молекул в межслоевое пространство галлуазита, и в конечном счете привести к ошибочному заключению об отсутствии этого минерала в пробе.

Электроннографический метод также оказался непригодным для уверенного разделения каолинита и галлуазита в изучаемой глине. Основная причина этого — несовершенство структуры присутствующих в пробе минералов. И все-таки применение электронографии было полезным, так как позволило лишней раз убедиться в том, что основным, резко преобладающим тонкодисперсным компонентом в трошковской глине являются минералы каолининовой группы.

Выводы

1. Проведено исследование широко распространенной на Трошковском месторождении глины типа «кристалл» с применением комплекса методов: оптического, химического, электронноскопического, рентгеновского, электронографического, дифференциального термического и термовесового.

2. Изученная глина содержит 20—30% галлуазита (метagalлуазита). Галлуазит находится в смеси с каолинитом (52—62%), монтмориллонитом (10—12%) и примесью (6—8%) кварца, халцедона, полевого шпата, мусковита, гидрослюда, циркона, пирита и гематита.

3. Галлуазит представлен деформированными, преимущественно короткостолбчатыми кристаллами, часть которых образует конические по форме сростки-двойники.

4. Каолинит имеет не вполне совершенную кристаллическую структуру.

ЛИТЕРАТУРА

- Августинник А. И. *Керамика*. Госстройиздат, 1957.
- Бейтс Т. Ф., Хильдебрандт Ф. А. Морфология и структура галлуазита и метagalлуазита. — В кн. «Вопросы минералогии глин». ИЛ, 1962.
- Викулова М. Ф. Термический анализ. — В кн. «Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин». Госгеолтехиздат, 1957.
- Дриц В. А., Кошаев А. А. О структурных особенностях каолининовых минералов. — В кн. «Доклады к собранию Международной комиссии по изучению глин». Изд-во АН СССР, 1960.
- Пилоян Г. О., Вальяшихина Е. П. Термический анализ минералов группы каолинита и галлуазита. — В кн. «Термоаналитические исследования в современной минералогии». Изд-во «Наука», 1970.
- Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых минералов. Изд-во «Мир», 1965.
- Цветков А. И., Вальяшихина Е. П., Пилоян Г. О. Дифференциальный термический анализ смесей каолинито-галлуазитовых минералов. — Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 10.
- Яковлева М. Е. Минералого-петрографическое исследование глин и каолинов. — Труды НИИСтройкерамика, 1952, вып. 6.
- Brindley G. W., de Souza Santos P., de Souza Santos H. Mineralogical studies of kaolinite-hallaysite clays. Pt. 1. Identification problems. — Amer. Min., 1963, 48, № 7-8.
- Colgrave E. B., Rigby G. R. The decomposition of kaolinite by heat. — Trans. Brit. Ceram. Soc., 1952, 51, № 6; Ceram. Abstr., 1953, 51.