

Е. Г. КУКОВСКИЙ

ПРЕВРАЩЕНИЯ  
СЛОИСТЫХ  
СИЛИКАТОВ

„ НАУКОВА ДУМКА „

Академия наук Украинской ССР  
Институт геохимии и физики минералов

549

Е. Г. КУКОВСКИЙ

ПРЕВРАЩЕНИЯ  
СЛОИСТЫХ  
СИЛИКАТОВ

493

«Наукова думка» Киев — 1973



УДК 649.6:548.3+549.01

В монографии изложены основные закономерности образования и структурных превращений слоистых силикатов при выветривании и эпигенезе. На основании геологического фактического материала и ряда экспериментальных исследований рассмотрен механизм преобразований в твердой фазе. Направленность превращений обосновывается с позиций диффузии катионов в объеме твердой фазы и диффузионного потока на ее поверхности в связи с градиентом концентраций на границе раздела минерала с водой. Существенная роль отведена особенностям строения твердой фазы, взаимодействующей с жидкой средой в коре выветривания и в осадке.

Рассчитана на геохимиков, минералогов, литологов, химиков-технологов, работающих со слоистыми силикатами, и в частности с глинистыми минералами.

Ответственный редактор

канд. геол.-мин. наук *Р. И. Сироштан*

Рецензенты:

кандидаты геол.-мин. наук *А. Л. Литвин*  
и *В. Т. Латыш*

Редакция о Земле и Космосе

Зав. редакцией *В. Н. Завирюхина*

К  $\frac{0292-014}{M221(04)-73}$  77-73

«При современном состоянии наших знаний можно выставить рабочую гипотезу, что наша планета в первом приближении состоит из минералов группы силикатов и алюмосиликатов. Другими словами, физические, химические и механические свойства этих минералов определяют в первом приближении свойства всего земного вещества, вещества нашей планеты».

(В. И. Вернадский. Избр. соч., т. IV 1959, 19—20).

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди силикатов наиболее распространенными являются слоистые силикаты и особенно глинистые минералы. Интерес к последним в течение двух-трех десятилетий оказался таким огромным, что в короткое время возник целый ряд новых научных направлений: минералогия глин, кристаллография и структурная электронография глинистых минералов, физическая химия глинистых минералов, физико-химическая механика глинистых дисперсий и т. д.

Большие возможности в познании особенностей строения и свойств высокодисперсных слоистых силикатов, представившиеся благодаря использованию ряда методов физики твердого тела, способствовали формированию убеждения у многих геологов о том, что, по крайней мере, земная кора своим вещественным составом и строением обязана слоистым силикатам, поскольку в основном (примерно на 70—80%) она сложена этими своеобразными минеральными формами.

Слоистые силикаты и алюмосиликаты служили исходным материалом для многочисленных метаморфических пород как поверхностных, так и глубинных зон земной коры. Образование горючих полезных ископаемых неотделимо от слоистых силикатов, независимо от того, служили ли для них исходным продуктом простейшие углеводороды глубин Земли и Космоса или остатки живых организмов.

Слоистые силикаты и алюмосиликаты наделены электро- и теплоизоляционными свойствами, способностью к сорбции, катализу, ионному обмену, образованию устойчивых коагуляционных структур, активному взаимодействию с органическими молекулами вплоть до биологических молекул. Последнее обстоятельство послужило основой для разработки теории возникновения самовоспроизводящихся предбелковых систем на поверхности глинистых минералов, оказавшейся аккумулятором

простейших углеводов и катализатором при их последующей полимеризации. Свойства этих минералов податливы к принудительному изменению, и их можно регулировать в значительных пределах.

Широкое распространение слоистых силикатов при относительной гомогенности структурных модификаций несомненно связано со своеобразностью взаимодействий на поверхности Земли, в биосфере, в условиях «нормальных» температур и давлений. В отличие от огромного большинства трехмерных кристаллов, в слое электростатические силы (ион-ионные) развиты только в двумерной бесконечности плоских атомных сеток; в третьем направлении (вдоль  $z$ ) эти силы ограничены пределами одного слоя, а связь между слоями осуществляется преимущественно посредством межмолекулярных сил.

Таким образом, слой является оптимальной формой, имеет признаки как ионных, так и молекулярных кристаллов и является переходным звеном между неорганическим и органическим миром.

Не случайно поэтому в обобщенной схеме превращений силикатов и алюмосиликатов отмечается направленность структурных превращений от разнообразных высокотемпературных модификаций структур через слой типа 2:1 к слою типа 1:1 только с алюминием в октаэдрических позициях и минимальным по энергии межслоевым взаимодействием с помощью водородных связей. В той же последовательности с повышением температуры и давления протекают превращения от слоя к различным структурным постройкам соответственно условиям среды в бассейне седиментации, последующего эпигенеза и, наконец, метаморфизма. Так завершаются структурные превращения в цикле: метаморфизм — выветривание — транспортировка и осадкообразование — диагенез — катагенез — метаморфизм, чтобы начаться вновь с наступлением процессов выветривания, но уже в новых условиях.

Неотвратимые силы выветривания преобразуют метаморфогенные структуры алюмосиликатов с крупными катионами в гипергенные структуры с мелкими катионами; трехмерные пространственные связи атомов с обязательным ансамблем алюминия в тетраэдрах с крупными катионами в неразрывный ансамбль того же алюминия в октаэдрах, но с кремнеземом, без крупных катионов и в сущности без всякой потребности в них; широкое разнообразие минеральных форм в единственный слоистый силикат алюминия — каолинит.

Буквально до последних лет единственным объяснением этому механизму служила неорганическая химия с классическим принципом превращений: твердое тело + реагент → раствор → твердое тело. Иначе говоря, синтезу новообразований в данных условиях должна была обязательно предшествовать диссоциация исходной твердой минеральной фазы на ионы в рас-

творе. Растворение и синтез минералов до сих пор являются едва ли не единственной платформой для построения схем минералообразования и преобразования.

Исследования последних лет, особенно в области реальных кристаллических структур слоистых силикатов, в частности глинистых минералов, а также серии экспериментальных работ по изучению структурных превращений слоистых силикатов показывают, что приведенный классический принцип далеко не исключительный и что, по крайней мере, в условиях выветривания, развития осадочной породы и в ряде гидротермальных процессов преобладают переходы в твердом состоянии. Вследствие таких переходов кора выветривания сохраняет текстуру исходных материнских пород, а метаморфизованная порода сохраняет текстуру осадочной породы и благодаря этому мы получаем более достоверную информацию об истории образования породы и ее эволюции, но особенно — сведения о минералах-предшественниках.

В связи с этим совершенно по-иному строится механизм превращений и обосновываются факторы, вызывающие само превращение. Большое значение приобретают диффузионный трехмерный дрейф ионов внутри твердой фазы и двумерный поверхностный поток на ней, как и высокий градиент концентраций этих ионов, создающий прецедент для возникновения диффузионного потока, что в достаточной мере обеспечивает твердофазовое превращение.

Среди параметров, характеризующих рассматриваемые системы, существенное значение приобретает структурная особенность твердой фазы не только относительно основного структурного мотива, но и степени упорядоченности структурной постройки. Таким же важным параметром следует считать и площадь раздела твердой фазы с дисперсионной средой, поскольку основные процессы, связанные с превращениями твердой фазы, происходят на границе раздела фазы и среды в примыкающих друг к другу поверхностных зонах.

Сложность проблемы совершенно очевидна. Тем не менее возможность ее решения вполне реальна, хотя и сопряжена с определенными трудностями разработок, особенно в методической части. Поэтому автор отдавал себе отчет в дискуссионности отдельных вопросов, неоднозначности ряда рассматриваемых положений, в несовершенстве объяснений некоторых рядов направленности превращений, особенно в случае условий диагенеза и катагенеза. Некоторые вопросы этой проблемы являлись предметом многочисленных дискуссий на больших совещаниях и в узком кругу специалистов как в нашей стране, так и за рубежом. Автору высказывались пожелания изложить эти вопросы в цельном варианте и более обстоятельно, чем это ранее освещалось в отдельных статьях.

В книге предполагалось написать только две основные главы, касающихся образования и превращения слоистых силикатов при выветривании и эпигенезе (рис. 1). В ходе работы возникла необходимость в отдельном разделе, где были бы предварительно отмечены особенности строения слоистых силикатов, крайне необходимые для лучшего понимания механизма структурных превращений. Этому вопросу посвящена первая глава, в которой основное внимание уделено природе заполнения межслое-

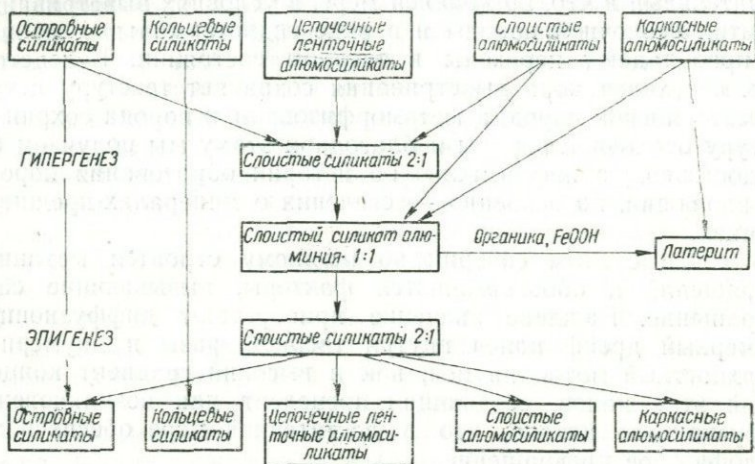


Рис. 1. Схема направленности превращений алюмосиликатов и силикатов при гипергенезе и эпигенезе.

вых пространств, что, по мнению автора, играет первостепенную роль в эволюции слоистых силикатов. Вместе с тем кратко и без изображения соответствующих моделей приведены некоторые известные из обширнейшей литературы сведения о строении самого слоя.

## ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Слоистые силикаты и алюмосиликаты, по Н. В. Белову [1], составляют большую часть I главы кристаллохимии силикатов. В основе их структуры лежат мелкие катионы  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др., октаэдрические окружения которых формируются из вершин ортогрупп кремнекислородных тетраэдров. Основания последних образуют двумерную сетку гекса- или псевдогексагональных колец кислородных атомов, ограничивая с одной стороны (структурный тип 1:1) или с двух сторон (структурный тип 2:1) сетку октаэдрических катионов в пределах каждого слоя.

В сущности слои образуются только в двух указанных модификациях и разнообразие их форм связано с двумя основными факторами: сортом катионов в октаэдрической сетке и характером межслоевых взаимодействий. Механизм взаимодействий является следствием ряда явлений, развивающихся среди октаэдрических и тетраэдрических катионов внутри слоя, и прежде всего, широкого изоморфизма среди этих катионов.

В большинстве классификационных схем отчетливо выступает основной кристаллохимический принцип подразделений слоистых силикатов — конституция слоя и вытекающие из нее особенности взаимодействия слоев. По этому принципу все слоистые силикаты разделяются на две главные группы минералов, для каждой из которых характерно общее расположение тетраэдрических и октаэдрических сеток в слое, но различные взаимные связи слоев в пределах каждой группы указанных структурных типов слоев — 1:1 и 2:1.

Многие исследователи выделяют обособленно структурный тип слоев 2:2 или 2:1:1 для группы хлоритов так же, как выделяется эта группа минералов во всех классификационных схемах. Однако такой тип структуры принципиально неотделим от структурного типа слоев 2:1. Он своеобразен лишь в способе сочленения каждого слоя 2:1 с другим через упорядоченную бруситовую (гибситовую) группировку, подобную (и только) окта-

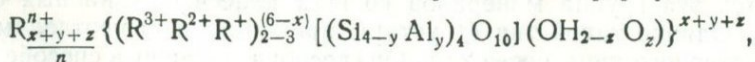
эдрической сетке основного структурного слоя. Заряд последнего равен нулю вследствие стехиометрических замещений среди катионов в общем балансе тетраэдрических и октаэдрических позиций. Поэтому межслоевая группировка взаимодействует с двумя смежными слоями типа 2 : 1 посредством только межмолекулярных сил (водородных связей), в чем и заключается структурное своеобразие хлоритов. Вероятно, более целесообразно эти минералы выделять отдельной группой в структурном типе 2 : 1, чем в отдельный структурный тип в силу изложенных выше соображений о структурном подобии хлоритов и других слоистых силикатов и алюмосиликатов с такой модификацией основного слоя.

### СЛОИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ И СИЛИКАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА 2 : 1

Слоям со структурой типа 2 : 1 свойственен изоморфизм катионов в тетраэдрических позициях  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  и  $R^{3+}$  на  $R^{2+}$  (для диоктаэдрических слоев) или  $2R^{2+}$  на  $R^{3+}$  (для триоктаэдрических слоев) в октаэдрических позициях; здесь R — октаэдрический катион определенной валентности. Такие замещения являются нестехиометрическими и создают дефицит в положительных зарядах, который компенсируется из межслоевых позиций преимущественно одновалентными, реже двухвалентными крупными катионами. Величина дефицитного заряда и его местоположение в слое характеризуют определенные ассоциации минералов, которые кристаллохимически и генетически довольно удовлетворительно объединяются в группы, где характер взаимодействия между слоями связывается с межслоевым комплексом.

Все слоистые силикаты наиболее приемлемо подразделены общей классификационной схемой [83], в которой группы минералов со структурой типа 2 : 1 охарактеризованы значениями зарядов слоев. Однако пределы этих значений кажутся слишком широкими и в ряде случаев не соответствуют экспериментальным данным. В этом смысле более объективной является таблица Глассе [из работы 65], где значения слоевых зарядов статистически усреднены по многочисленным экспериментальным данным. Мы воспользуемся ею для характеристики структурных особенностей слоев со структурой 2 : 1 (табл. 1).

Общий состав слоев со структурой 2 : 1, которые различаются по слоевым зарядам, можно представить формулой



где  $x+y+z$  — заряд слоя, который обычно определяется из пересчетов химических анализов или из значений емкости, хотя

## Заряды слоев слоистых силикатов со структурами типа 2:1, по Глассе

Заряд слоя на элементарную ячейку	Группа слоев	Количество катионов компенсаторов, мг · экв/г	Обменная способность, мг · экв/г
2	Слюды (макрокристаллы)	2,7—3,2	0
1,6—2,0	Слюды (тонкие частицы)	2,2—2,7	0,06—0,35
1,2—1,7	Гидрослюды (иллиты, серициты, глаукониты)	1,8—2,4	0,10—0,35
1,0—1,5	Смешаннослойные: слюда—вермикулит (гидробиотит)	1,4—2,1	0,40—1,0
0,84—1,25	Вермикулит	1,2—1,8	1,2—1,8
0,9—1,2	Смешаннослойные: слюда — монтмориллонит (бравазит)	1,3—1,7	0,2—0,5
0,45—0,85	Монтмориллонит	0,65—1,2	0,65—1,2
0	Пирофиллит, тальк	0	0

объективной оценки при этом получить не представляется возможным, так как учесть состав примесей практически невозможно. А. Вайсс и Г. Лагали [102] предложили новый метод определения слоевого заряда, менее сложный, чем химический анализ, исключающий влияние примесей и вполне надежный даже для смеси минералов со слоистой структурой. Принцип его основан на взаимозависимости слоевого заряда ( $x+y+z$ ) и так называемой эквивалентной площади поверхности  $A_e$ , которую занимает одновалентный внеслоевой катион в монослойном расположении с соответствующей ориентировкой. Эквивалентная поверхность  $A_e$  может быть выражена через размеры элементарной ячейки:

$$A_e = \frac{d_{100} \cdot d_{010}}{2(x+y+z)},$$

где коэффициент 2 характеризует удвоенную ячейку.

Расчет заряда проводится по данным межплоскостных расстояний  $n$ -алкиламмоний и  $n$ -алканолминеральных дериватов, полученных путем катионообменных реакций в естественных образцах при замещении естественного обменного комплекса  $n$ -алкиламмонийхлоридами и (или)  $n$ -алканолами. В таких дериватах алкиламмониевые ионы могут располагаться параллельно поверхности в монослое, двойном слое или под углом к поверхности силикатного слоя. Исследования показали, что соответствующее расположение следует из заряда слоя и длины цепочки алкилиона. Методические приемы подготовки образцов и расчеты слоевых зарядов не составляют особого труда и могут проводиться в лабораторных условиях [37].

**Слой с нулевым зарядом.** Характеристику структурных особенностей слоистых силикатов и алюмосиликатов со слоями ти-

па 2:1 целесообразно начать рассмотрение двух и единственных в своем роде представителей ди- и триоктаэдрических модификаций, не имеющих изоморфных замещений среди катионов внутри слоя, что определяет их нулевой слоевой заряд, и по составу близких к идеальным формулам:  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$  -пирофиллит и  $Mg_3[S_4O_{10}](OH)_2$ -тальк.

Слои пирофиллита и талька лежат в основе структуры всех остальных представителей слоистых силикатов типа 2:1 и в сущности являются исходными моделями для их вариантов в соответствии с количественным показателем нестехиометрических замещений среди катионов в слое.

При практически идеальном составе элементарных ячеек пирофиллита и талька конструкция их слоев и особенно первого минерала заметно отличается от идеально представляемых для этих минералов структурных моделей. В пирофиллите из-за несоответствия тетраэдрической и октаэдрической сеток в слое ребра оснований тетраэдров, в идеальном случае направленных строго по прямой вдоль оси  $a$ , развернуты попеременно на  $\pm 10,5^\circ$ . В результате на поверхности слоя создается дитригональный узор колец кислородных атомов. Вершина тетраэдра, т. е. связь  $Si - O_{\text{атом}}$ , отклонена от нормали к плоскости (001) на  $2,4^\circ$ , вследствие чего основания тетраэдров наклонены к плоскости, параллельной (001), на  $4,1^\circ$ .

Некоторую разупорядоченность пирофиллитового слоя можно объяснить также наличием на дифракционных картинах острых и диффузных  $hkl$ -рефлексов. В элементарной ячейке она связана с субъячейкой с  $a' = a = 5,17 \text{ \AA}$ ;  $b' = b/3 = 2,97 \text{ \AA}$ ;  $c' = c/2 = 9,33 \text{ \AA}$  и  $\beta' = \beta = 99,8^\circ$ , которая формирует острые рефлексы с  $k=3$  и четными  $l$  [95].

В наложениях смежных слоев осуществляется либо сдвиг каждого последующего слоя относительно предыдущего вдоль оси  $b$  на величину  $b/3$ , либо разворот последующих слоев относительно предыдущих на  $\pm 120^\circ$  от направления (010). В таких наложениях два реберных кислородных атома оснований тетраэдров последующего слоя укладываются в седла пар кислородов ребер двух соседних тетраэдров предыдущего слоя с расстояниями 0—0 между ними  $2,8 \text{ \AA}$ . Поэтому почти все кислородные атомы смежных сеток касаются друг друга на минимуме потенциальной энергии межмолекулярного потенциального поля, образованного суммарным дипольным эффектом самого слоя.

Тальковый слой отличается от пирофиллитового несколько меньшей разупорядоченностью вследствие большей соразмерности октаэдрической и тетраэдрической сеток, заполнением магнием всех октаэдрических позиций и отсутствием псевдо-ячейки. Кольца кислородных атомов оснований тетраэдров близки или мало отличны от гексагональной симметрии, что в общем свойственно большинству триоктаэдрических слоев.

**Слои с зарядом 1—2.** К этой группе относятся слюды, гидрослюды, хрупкие слюды. В структурном отношении они представлены пирофиллитовым или тальковым слоями, в которых часть катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях нестехиометрически замещены катионами другой валентности.

Нестехиометрические замещения катионов кремния на алюминий в тетраэдрических позициях и замещения катионов в октаэдрических позициях компенсируются в основном  $K^+$ , который размещается в углублениях колец оснований тетраэдров обоих смежных слоев. Искажение гексагональных колец до дитригональной формы при развороте тетраэдров и наклоне их относительно плоскости слоя, как в случае пирофиллита, создает для крупного катиона шестерную координацию и не позволяет слоям приближаться до минимального контактного расстояния, когда расстояние 0—0 смежных слоев должно соответствовать 2,8 Å, как в пирофиллите. Для мусковита Е. Радослович [94] показал 0—0, равное 3,4 Å. Е. Луговская и др. [41] отметили значение расстояния  $\eta$ , близкое к пирофиллитовому, только для синтетической слюды с межслоевым Na.

Обширнейшая группа минералов, условно собранная в так называемые гидрослюды, имеет переменное значение слоевого заряда меньше, чем у натуральных слюд, но в них сохраняется слюдистая дифракционная картина при различного рода обработках. Эту группу минералов, очень важную для характеристики осадочных образований, следует квалифицировать как переходную в определенных условиях к фазам, устойчивым в условиях данных температур и давлений. С момента, когда слюда, заряд которой связан с большим (в мусковите) или меньшим (в биотите) количеством нестехиометрически замещенных катионов, попадает в условия гипергенеза, заряд слоя по ряду причин, которые будут рассмотрены ниже, начнет постепенно уменьшаться, а сами слои трансформироваться в новообразования с отличным от слюд межслоевым комплексом.

Не строгая избирательность в процессе трансформаций приводит к длительному наследию рядом слоев структурных особенностей слюд, но со значительно уменьшенным количеством межслоевых крупных катионов. В комплексе с более глубоко измененными слоями типично слюдистые слои образуют смешаннослоистые формы структур типа 2:1, общий заряд которых лежит ниже единицы. Минералы такой переходной формы трудно отнести к слюдам, но и невозможно характеризовать категориями, укладывающимися в смысл минеральной формы. Они лишь символизируют определенный этап деградации или организации слюд.

**Слои с зарядом 0,84—1,25.** В пределах указанных значений слоевых зарядов существует своеобразная модификация сло-

истых силикатов, называемая вермикулитом. В основе структуры вермикулита лежит тальковый слой, октаэдрический  $Mg^{2+}$  которого может частично замещаться на  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , а часть  $Si^{4+}$  в тетраэдрических позициях на  $Al^{3+}$ . Дефицит в положительных зарядах компенсируется из межслоевых позиций  $Mg^{2+}$ -катионами, расположенными в октаэдрическом окружении молекул воды. Последние образуют две сетки с положениями, эквивалентными кислородным атомам оснований тетраэдров поверхности слоя.

Смежные слои связаны между собой с помощью электростатических сил магниевых ионов с отрицательными зарядами слоев, а также водородными связями слоя молекул воды с кислородными атомами наружных сеток соседних слоев. Заряд  $Mg^{2+}$  частично экранируется от поверхности слоев сетками молекул воды, что в значительной мере ослабляет связь катионов-компенсаторов со слоями, способствует их подвижности и активному обмену на другие катионы в эквивалентных количествах.

Взаимная связь молекул в самой межслоевой водной сетке осуществляется, как и с поверхностью структурных слоев, посредством водородных связей, соответствующих расстояниям 0 (молекул) — 0 (поверхности слоя) = 2,75 Å и 0 — 0 = 3,0 Å внутри слоя молекул [63]. Такие связи обеспечивают стабильность слоя молекул и после дегидратации, когда слои сближаются почти до контактного расстояния, взаимное наложение слоев сохраняет определенную упорядоченность в сдвигах  $b/3$  и дифракционные картины отражают в определенных пределах трехмерность структуры.

Набухание вермикулита после дегидратации ограничивается образованием только двух сеток молекул воды. Это свидетельствует о строгой локализации  $Mg^{2+}$  по плоскости симметрии, соответствующей минимуму потенциальной энергии, складывающейся из суммы электростатического взаимодействия слой (—) и катион (+) и взаимодействий по водородным мостикам  $H_2O$  — 0 (слоя) —  $H_2O$  в межслоевой сетке.

Таким образом, можно полагать, что в дегидратированном состоянии в вермикулите сумма положительных зарядов катионов-компенсаторов превышает значение слоевого заряда на величину собственной гидратации соответствующей значению

$$E_{\text{гидр}} \approx \frac{\mu e}{r^2} \cos \alpha,$$

где  $\mu$  — дипольный момент молекулы воды,  $e$  — заряд катиона,  $r$  — расстояние катион — молекула,  $\alpha$  — угол между вектором диполя молекулы и направлением связи катион — молекула. На рис. 2 показаны результаты приближенных расчетов распре-

деления плотности зарядов в межслоевом пространстве гидратированной и дегидратированной форм вермикулита.

Повышенное значение положительного заряда в межслоевом пространстве дегидратированной формы способствует отталкиванию смежных слоев до такого расстояния между катионом и максимумом плотности избыточного отрицательного заряда в слое, которое удовлетворяет полной компенсации и расходу энергии на гидратацию.

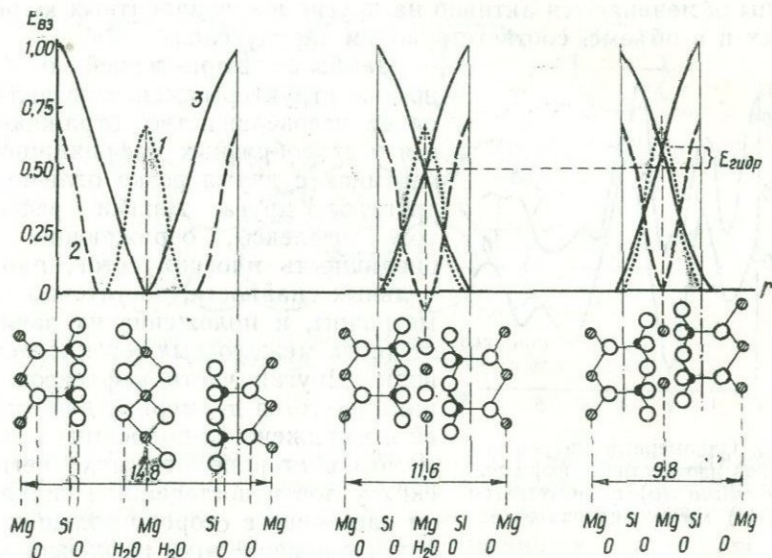


Рис. 2. Распределение плотности зарядов в межслоевом пространстве вермикулита:

1 — плотность зарядов магния, 2 — плотность слоевого заряда, 3 — суммарная энергия взаимодействия слоя с катионоводным комплексом.

Дальнейшая работа на раздвижение смежных слоев принимает отрицательные значения вследствие полной нейтрализации заряда катионов-компенсаторов и слоевого заряда, что исключает последующее внедрение молекул воды и образование большего количества сеток молекул, чем две.

**Слой с зарядом 0,25—0,64.** Обширная группа слоистых силикатов, относительно низкий слоевой заряд которых обусловлен нестехиометрическими замещениями преимущественно в октаэдрической сетке слоя, объединяет ди- и триоктаэдрические смектиты (в традиционной терминологии — монтмориллониты).

Изменчивость в составе слоя и размеров межслоевого пространства вдоль оси  $c$  в широких пределах — характерный признак смектитов, хотя основу их структуры составляют пирофил-

литовый или тальковый слой. Дефицит положительных зарядов, возникающий в результате замещений среди катионов в слое, компенсируется обменными гидратированными катионами из межслоевых позиций. Но в отличие от вермикулита число молекулярных слоев воды может меняться от одного до четырех и более, без особого порядка в их взаимном расположении, а положения обменных катионов относительно кислородных сеток поверхности смежных слоев являются менее определенными. Катионы обмениваются активно на другие в эквивалентных количествах и в объеме, соответствующем заряду слоя.

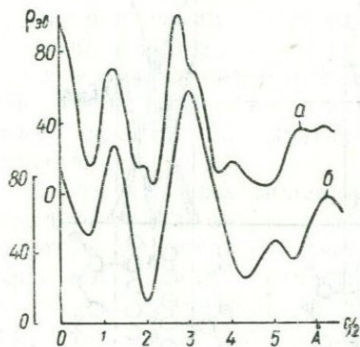


Рис. 3. Одномерный синтез электронной плотности Na-форм вайомингского (б) и синтетического (а) монтмориллонитов.

Наиболее характерной особенностью структуры смектитов является ее несовершенство, отражающееся в своеобразных дифракционных картинах с двумя резко отличными друг от друга типами рефлексов. Рефлексы, отражающие периодичность плоских сеток, параллельных спайности, достаточно симметричны, и положение их зависит от числа межслоевых сеток молекул воды. Другая часть рефлексов характеризуется двумерной дифракцией и выражена  $hk$ -полосами с максимумом в стороне меньших брегговских углов и постепенным спаданием рассеяния в сторону больших углов. Положение этих рефлексов уже

не зависит от числа межслоевых водных сеток. Вместе с тем форма полос и характер хода кривой рассеяния оказываются чувствительными к степени упорядоченности межслоевой комбинации молекул воды с обменными катионами, с одной стороны, и положению катионов относительно поверхности двух смежных слоев, — с другой. Ж. Мэрен и Г. Бриндли [87], исследуя дифракционные полосы 13 и 20  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  и  $Ba^{2+}$ -модификаций монтмориллонита, отметили, что особенно заметно меняется ход кривой интенсивности при гидратации  $Na^+$ -формы, что квалифицируется ими как результат локализации натрия у поверхности одного из двух смежных слоев и некоторой упорядоченности в расположении молекул воды, отличным от расположения их в двумерной жидкости. Подобной локализации катиона и упорядоченности молекул в  $Ba^{2+}$ -модификации не наблюдалось.

Объясняя способность монтмориллонита к набуханию, когда молекулы воды легко внедряются в межслоевое пространство даже после нагревания его до  $200^\circ C$ , и последующей гидратации, мы полагали, что такое явление возможно лишь в том случае, если каждый из обменных катионов компенсирует дефицит

только одного слоя [29]. Для одновалентных обменных катионов такое положение было однозначно подтверждено одномерным синтезом электронной плотности для элементарной ячейки  $\text{Na}^+$ -монтмориллонита, проведенным Э. Пезера и Ж. Мэреном [93] и нами, на синтетическом монтмориллоните [60] (рис. 3). Указанная ситуация была также подтверждена Ж. Мами [86] при исследовании диэлектрических свойств  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ -монтмориллонитов (рис. 4).

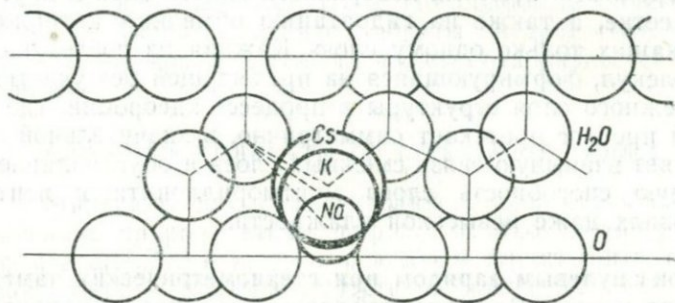


Рис. 4. Расположение одновалентных катионов и слоя молекул воды в межслоевом пространстве монтмориллонита по Ж. Мами [86].

У монтмориллонитов с двувалентными обменными катионами монослой молекул оказался менее стабильным, а катион не был так локализован, как одновалентные катионы [93]. Действительно, при синтезе электронной плотности  $\text{Ca}^{2+}$ -монтмориллонита мы выявили один широкий пик электронной плотности вне слоя [19]. Эти данные дают основание полагать, что  $\text{Ca}^{2+}$  размещается внутри слоя молекул воды, не занимая строго фиксированных позиций с определенным координационным окружением молекул, как  $\text{Mg}^{2+}$  в вермикулите. Следует рассматривать лишь тенденцию кальция, располагаясь вдоль плоскости симметрии между слоями, большую часть времени находясь в стороне одного из слоев.

Таким образом, низкий заряд слоя создает предпосылки для большей или меньшей упорядоченности межслоевых катионно-водных группировок, что в свою очередь вызывает не строгую периодичность в трансляции решеточных узлов слоя в направлении оси  $c$ , и как следствие — создает эффект двумерной дифракции. Характерно, что при электронографии монтмориллонита, когда минерал находится в дегидратированном состоянии под действием глубокого вакуума и температуры электронной бомбардировки, слой оказывается достаточно упорядоченным и, как отмечает Б. Б. Звягин, по своим структурным особенностям весьма близок к порядку, свойственному пирофиллиту [10].

Совершенно очевидно, что в межслоевых комплексах смектитов смежные слои связываются наиболее неопределенным взаимодействием и наименьшими по энергии остаточными силами, которые трудно отнести как к межмолекулярным, так и к электростатическим силам между обменными катионами-компенсаторами и двумя отрицательно заряженными смежными слоями. Речь может идти лишь о взаимодействии слоев с молекулами, основная энергия которых затрачена на образование мостиков с кислородными атомами поверхности одного слоя и друг с другом в сетке, а также на гидратацию обменных катионов, принадлежащих только одному слою. Каждая из последующих сеток молекул, формирующаяся на предыдущей без участия энергии смежного слоя структуры в процессе адсорбции, где аналогичный процесс протекает симметрично, в значительной степени ослабляет взаимную связь смежных слоев и обуславливает неповторимую способность слоев монтмориллонита к пептизации в условиях даже невысокой влажности.

**Слои с нулевым зарядом при стехиометрических замещениях катионов в слое.** В начале этой главы был затронут вопрос о месте группы слоистых (алюмо-) силикатов, у которых между слоями типа 2:1 размещена упорядоченная катион-гидроксильная группировка, идентичная октаэдрической сетке самого слоя. Отсутствие принципиальных кристаллохимических различий между этой группой и другими группами минералов со структурой слоя 2:1 связано общим для всех групп мотивом слоя; вынужденное различие во взаимной связи смежных слоев обусловлено специфичностью замещений в основном структурном слое. Вместе с тем хлоритовые слои являются достаточно своеобразными и их нужно рассматривать в особой группе, не выделяя, однако, в отдельный структурный тип.

Из многочисленных структурных данных следует, что структуру хлорита составляет тальковый слой, в котором некоторая часть  $Mg^{2+}$  замещена на  $Al^{3+}$  и (или)  $Fe^{3+}$ , а в тетраэдрических позициях часть  $Si^{4+}$  — на  $Al^{3+}$ , но при условии эквивалентного количества замещений в тетраэдрах и октаэдрах, так что в целом слой остается электрически нейтральным.

Гексагональная сетка кислородных атомов поверхности слоя сочетается с бруситовым слоем через водородные мостики. Мотив гидроксидов бруситового слоя повторяется трижды в пределах длины оси  $b$ , вследствие чего возникает возможность смещения талькового слоя в направлении этой оси на любой отрезок, кратный  $b/3$ , без нарушения сочетания с бруситовым слоем [5].

В образовании водородных мостиков между бруситовым и тальковым слоями принимают участие не все ОН-группы, судя по трем полосам поглощения О—Н валентных колебаний на

ИК-спектрах большинства хлоритов [48]. Одна из полос ( $\nu = 3680-3660 \text{ см}^{-1}$ ) принадлежит внутрислоевым гидроксильным группам талькового слоя и свободным от мостиковой связи гидроксильным группам бруситового слоя. Две более интенсивные полосы ( $\nu = 3580-3550$  и  $3450-3410 \text{ см}^{-1}$ ) образуют мостики различной энергии.

Наряду с триоктаэдрическими хлоритами в последнее время обнаружены диоктаэдрические, у которых вместо талькового слоя основу структуры составляет пирофиллитовый слой, а вместо бруситовой группировки между пирофиллитовыми слоями располагается гиббситовый слой [100]. Но подобные образования в природе чрезвычайно редки и хлориты следует считать триоктаэдрическими, кроме типичных железистых разновидностей с  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрах.

### СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА 1:1

Минералы со слоями указанного типа структуры распространены в природе также широко, однако число групп их намного меньше. Это связано с основным структурным признаком такого типа — полным отсутствием каких-либо замещений среди катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях, вследствие чего слой имеет практически нулевой заряд и образуется только со строго диоктаэдрическим или триоктаэдрическим заполнением катионами октаэдрических позиций.

Структура слоя составлена сеткой кремнекислородных тетраэдров, сочлененной с катионгидроксильной октаэдрической сеткой. В диоктаэдрических слоях октаэдрические позиции заселены на две трети алюминием (каолинит, галлуазит, диккит, накрит) или железом (кронштедтит, шамозит); к триоктаэдрическим разновидностям относятся слои с полным заселением всех октаэдрических позиций магнием (серпентины, амезит).

При общем для всех минералов структурном мотиве слоя индивидуальные особенности представителей этого структурного типа минералов сводятся к различному числу слоев в элементарной ячейке, что обуславливает определенную симметрическую пространственную группу. Так, каолиниту свойственен один слой с триклинной симметрией, диккиту — два слоя с моноклинной симметрией и накриту — шесть слоев с орторомбической симметрией. Ячейка галлуазита, по данным Б. Б. Звягина и др. [11], при отсутствии межслоевых молекул имеет моноклинную ячейку, состоящую из двух каолинитовых слоев.

Серпентиновые минералы также различаются элементарными ячейками. Хризотилу свойственны клинохризотиловая и ортохризотиловая ячейки, различающиеся позициями магния относительно кислородных атомов и ОН-групп в каждом из последующих слоев, в результате чего первая характеризуется моноклинным углом в  $93^\circ$ , вторая — орторомбическим в  $90^\circ$  [103].

Антигориты различаются периодами  $a=33,7 \text{ \AA}$ ,  $41,1 \text{ \AA}$ ,  $109 \text{ \AA}$ . Имеют место однослойный и шестислойный ортосерпентины и т. д. Только для железистых разновидностей слоев отмечены замещения катионов в тетраэдрических позициях, хотя слой в целом остается электрически нейтральным вследствие эквивалентных замещений в октаэдрических позициях. Кроншtedтит отмечен в одно-, двух- и шестислойной модификациях, а шамозит — в однослойной ортогональной или моноклинной и в трехслойной ортогональной [3, 106].

Важным признаком, характеризующим свойства минералов диоктаэдрического ряда, является степень совершенства их структуры, аппроксимируемого порядком в наложениях смежных слоев и согласованностью сеток внутри слоя. Установлено, что по степени совершенства каолиниты и галлуазиты изменяются в широких пределах от совершенных до весьма несовершенных [3,12].

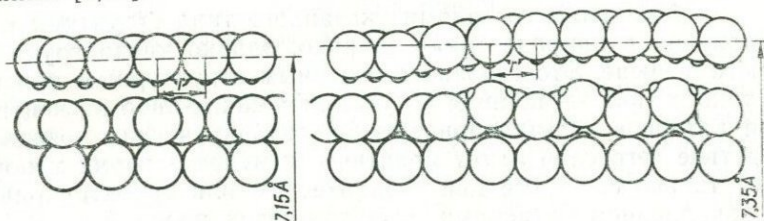


Рис. 5. Искривленность октаэдрических сеток в несовершенном каолините при наличии межслоевых молекул.

Несовершенство структуры вызывает слияние на дифракционных картинах разрешенных  $hkl$  триплетов и дублетов, у которых рефлексы  $k \neq 3k'$ , что геометрически связывается с нарушением строгой последовательности в смещении каждого последующего слоя на величину  $a/3$  [3].

В то же время исследования ИК-спектров и спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) генетических разновидностей каолинита со структурой от совершенной до несовершенной показали прямую зависимость степени несовершенства от количества молекул воды, остающихся в минерале при нагревании до  $380^\circ \text{C}$ , пока структура сохраняет свою строгую индивидуальность [38].

Естественно предположить, что в местах, где молекулы воды располагаются в углублениях колец оснований тетраэдров поверхности слоя, водородные мостики между слоями не могут быть образованы вследствие отталкивающих сил протонов молекул и гидроокислов смежных слоев. В таких локальных местах из-за несоответствия октаэдрических и тетраэдрических сеток двух смежных слоев следует ожидать сокращений разме-

ров октаэдрических сеток, их искривлений, что должно привести к сближению протонов ОН-групп в соседней гидроксильной сетке и как следствие — к изменению напряженности локальных магнитных полей, так как  $H_{\text{лок}} = \mu_0 \mu_r r^{-3}$ , где  $r$  — расстояние между соседними протонами (рис. 5.)

Чувствительность спектра ПМР к весьма небольшим изменениям особенно ощутима во вторых моментах огибающих линий сигнала ПМР, так как

$$\overline{\Delta H_2^2} = \frac{3I(I+1)}{5} \Sigma r^{-6}.$$

При расчетах  $H_{\text{лок}}$  для совершенного каолинита принималось среднее расстояние между протонами в 2,5 Å, что соответствовало величине порядка 0,9 эрст. Для несовершенного каолинита  $H_{\text{лок}}$  достигало 1, 2 эрст, что соответствовало 2,3 Å, и это расстояние можно рассматривать как нормальное в треугольни-

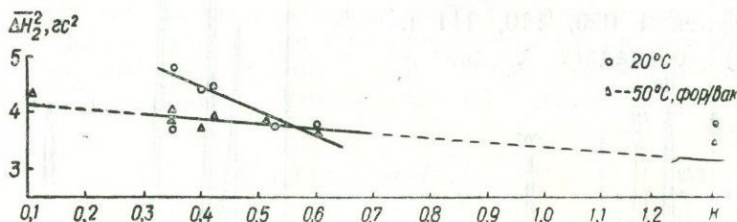


Рис. 6. Зависимость вторых моментов огибающих линии ( $\overline{\Delta H_2^2}$ ) спектров ПМР от степени совершенства структуры каолинитов ( $K$ ).

ках ОН-групп в нерастянутой гидроксильной сетке. Наблюдается прямолинейная зависимость вторых моментов от степени совершенства, и это обстоятельство можно связывать с увеличением площади локальных полей с разорванными водородными связями и соответствующими искажениями октаэдрических сеток (рис. 6) [42].

Искажения нарушают строгую периодичность элементов слоя вдоль плоских сеток  $hkl$  структуры и статистически сказываются на профилях групп  $hkl$ -рефлексов, тем больше уменьшая их разрешенность, чем больше будет степень несовершенства. Поэтому, учитывая величину разрешения рефлексов, можно количественно характеризовать степень упорядоченности структуры и связывать ее с физической сущностью этого структурного фактора. Для каолинита Д. Хинкли [78] предлагает использовать интенсивности рефлексов  $1\bar{1}0$ ,  $1\bar{1}\bar{1}$  и  $020$  для выражения «степени кристалличности»:

$$K = \frac{A+B}{A_t},$$

где  $A - I_{\bar{1}10}$ ,  $B - I_{11\bar{1}}$ ,  $A_t$  — общая интенсивность от фона перед рефлексом 020 до максимума  $\bar{1}10$  (рис. 7).

С константой кристалличности  $K$  или степенью совершенства структуры в нашем использовании коррелируется значение размеров областей когерентного рассеяния, вытекающих из интенсивностей  $hkl$ -рефлексов:

$$I = F_{(h+u, k+v, l+w)}^2 S_a^2 S_b^2 S_c^2,$$

где  $S_a = \frac{\sin^2(M_a \pi u)}{\sin^2(\pi u)}$  и т.д.;  $u, v, w$  — небольшие смещения

в обратном пространстве от узлов решетки  $h, k, l$ ;  $M_a, M_b, M_c$  — число элементарных ячеек, строго повторяющихся в  $a, b, c$ -направлениях в кристалле [90].

При различных значениях  $M_c$ -расчетная интенсивность в области  $19,5-24^\circ$  (рефлексы 020,  $\bar{1}10$ ,  $11\bar{1}$  и  $121$ ) совпадает с экспе-

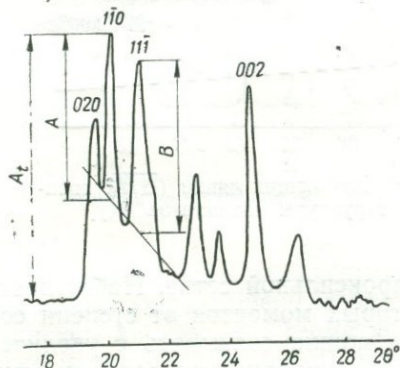


Рис. 7. Определение степени совершенства структуры каолинита по Д. Хинкли.

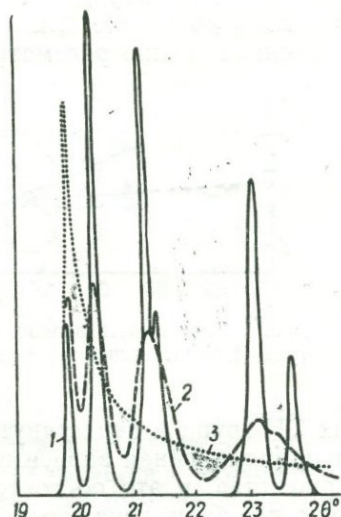


Рис. 8. Расчеты дифракционных картин каолинитов:

1 —  $M_c = 70$ , 2 —  $M_c = 7$ , 3 —  $M_c = 1$  (по Ф. Нойблу).

риментальной интенсивностью рассеяния каолинитом с той степенью совершенства, которой соответствует число слоев отдельной когерентной области. Степень совершенства оказывается тем меньшей, чем меньше  $M_c$  и т. д. (рис. 8).

Исходя из наличия межслоевых кристаллизационных молекул воды, можно предположить, что границы когерентных блоков вдоль  $c$  обусловлены полями таких молекул, а вдоль  $a$  и  $b$  — нарушениями сплошности слоев, вызванными искривлениями гидроксильных сеток, в результате снятия с них напряжений.

Сила связи смежных слоев в структуре типа 1 : 1 посредством водородных мостиков устанавливается нами по сдвигам частот O—H валентных колебаний относительно O—H колебания свободного гидроксидного  $\nu_0 = 3735 \text{ см}^{-1}$ . Наличие нескольких полос с различными частотами в пределах  $3600\text{—}3700 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о разных энергетических состояниях O—H... O мостиков, так как их энергия связана с изменением частот колебаний соотношением

$$\epsilon = - \frac{\Delta\nu}{\nu_0 \cdot 1,5 \cdot 10^{-2}} \text{ ккал/моль},$$

где  $1,5 \cdot 10^{-2}$  — приближенная постоянная энергия диссоциации O—H,  $\Delta\nu$  — величина сдвига основной частоты O—H связи  $\nu_0$  при образовании водородного мостика.

В свою очередь интенсивность поглощения зависит от числа OH-групп, участвующих в образовании водородной связи с данной энергией, так как по закону аддитивности оптических плотностей последние представляют собой сумму оптических плотностей компонент смеси с данной частотой колебаний:

$$\lg(I/I_0) = \sum_i^N \lg(I/I_0)_i,$$

где  $\lg(I/I_0)$  — оптическая плотность компоненты, выраженная отношением интенсивности  $I$  прошедшего через поглощающий слой излучения к интенсивности  $I_0$  падающего излучения:  $I = I_0 \cdot \exp(-D_\nu)$ ,  $N$  — число компонент.

Расчеты показывают [30], что в дикките 3,3 гидроксидных на элементарную ячейку не образуют мостика (из них 2 гидроксидных — внутрислойные, 1,3 — расположены в наружной сетке); в каолините 4,8 гидроксидных на элементарную ячейку не вступают в связь (2 — внутри слоя и 2,8 — в наружной сетке). Остальные гидроксидные 3,2 в дикките и 2,6 в каолините связаны с кислородными атомами водородной связью с энергией  $1,5 \text{ ккал/моль}$  ( $R_{O-OH} = 2,95 \text{ \AA}$ ), 1,5 гидроксидных в дикките и 0,7 в каолините — с энергией  $0,9 \text{ ккал/моль}$  ( $R = 3,12 \text{ \AA}$ ), 0,4 гидроксидных в каолините связаны с энергией  $0,4 \text{ ккал/моль}$  ( $R \sim 3,2 \text{ \AA}$ ).

Единственная полоса поглощения O—H валентных колебаний серпентиновых минералов свидетельствует об отсутствии энергетической дифференцированности водородных мостиков и слабой связи смежных слоев с энергией порядка  $0,7\text{—}0,9 \text{ ккал/моль}$ .

Таким образом, видно, что и в случае слоев со структурой типа 1 : 1, когда состав и строение их идентичны, широкие различия минеральных видов в пределах отдельных подгрупп,

как и у слоев со структурой 2:1, дифференцированных значениями слоев зарядов, обуславливаются различной энергией их межслоевых взаимодействий и этим в сущности определяются их основные свойства.

### СЛОИ БЕЗ КРЕМНЕКИСЛОРОДНЫХ СЕТОК

Теперь рассмотрим группы минералов со слоистой структурой, но слои которых представлены только октаэдрической сеткой с катионами  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  или  $Mg^{2+}$ . Такая необходимость вызвана, во-первых, явной производностью таких слоев от слоистых силикатов, во-вторых, — их генетической неотделимостью от последних и, в-третьих, — соблюдением направленности образования слоистых структур в одном из путей превращений силикатов и алюмосиликатов. Другими словами, их можно квалифицировать как слои, которые в процессе образования потеряли или не приобрели сеток кремнекислородных тетраэдров.

Три структурные модификации наиболее представительны среди указанных слоистых образований: брусит  $Mg(OH)_2$  и гиббсит  $Al(OH)_3$ , бемит —  $\gamma AlO(OH)$ , диаспор —  $\alpha AlO(OH)$  и гетит —  $\alpha FeO(OH)$ . Все эти минералы относятся к классу гидроксидов, в какой-то мере идентичных по структуре общему октаэдрическому катиону, но различающихся по особенностям структурного мотива.

В структуре брусита и гиббсита гидроксильные группы образуют плотнейшую упаковку и каждый слой состоит из двух сеток гидроксидов, между которыми в шестерном окружении располагаются ионы  $Mg^{2+}$ , заполняя все три октаэдрические позиции, или  $Al$ , заполняя две трети их. В брусите каждый  $OH$  гидроксильной сетки одной из двух сеток связан с тремя  $Mg^{2+}$  и примыкает к трем  $OH$  соседнего слоя. В гиббсите же каждый  $OH$  гидроксильной сетки одного слоя располагается против  $OH$  соседнего слоя. Только в этом различие между бруситовым и гиббситовым слоями. Смежные слои, как и в случае профиллита, взаимодействуют остаточными межмолекулярными силами дипольных моментов двух наружных анионных сеток.

В бемите  $Al$  октаэдры сочленяются диагонально противоположными вершинами в цепочки. Последние в боковых направлениях соединены между собой ребрами октаэдров, образуя бесконечные слои, параллельные (010). Два таких слоя, соединяясь также ребрами октаэдров, komponуются в двойные слои, в которых каждый атом становится общей вершиной четырех октаэдров. Слои удерживаются водородными связями, образующимися между  $OH$  одного слоя и  $O$  соседнего, хотя строго фиксированного гидроксила в бемите не обнаружено, а речь

идет лишь об асимметрической локализации протона между кислородными атомами смежных слоев.

В диаспоре и гетите в большей степени стираются черты явно выраженных слоев, как это наблюдалось в брусите и гибbsite, но и в их структуре атомы кислорода образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а Al окружен шестью O. Протоны располагаются между двумя атомами двух смежных псевдослоев попеременно, ближе к O одного из них, образуя изогнутую водородную связь с углом  $12,1^\circ$  [5].

Как видно из структурных особенностей описанных трех модификаций слоев без кремнекислородных сеток, наследованная ими от слоистых силикатов слоистость постепенно теряет свою строгость в ряду гиббсит → бемит → диаспор, что имеет определенный смысл в закономерности переходов от модификации к модификации в зависимости от условий процессов минералообразования.

### ВОДА В СЛОИСТЫХ СИЛИКАТАХ

Из рассмотренных структурных особенностей слоистых силикатов уже видна большая роль воды в строении, так и в проявлении физических и физико-химических свойств. По данным ПМР, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и дифференциального термического анализа, довольно отчетливо представляются основные положения и в некотором допущении энергетические состояния  $\text{OH}_n$ -групп в слоистых силикатах, где  $n=1, 2, 3$  (гидроксил, молекула воды, гидроксоний [32]). Эти исследования показали, что между  $\text{OH}_n$ -модификациями существует некоторая взаимосвязь и в конечном итоге — либо ликвидация вследствие ухода протона из структуры в среду при дегидратации, либо возникновение в процессе внедрения протонов в структуру безводных минералов из среды.

В указанных превращениях, таким образом, подчеркивается динамический характер водородного иона — протона, образующего с кислородными атомами  $\text{OH}_n$ -комбинации; способность его к перемещению внутри кристаллической структуры, квалифицированную Ж. Фриппа как процесс делокализации, объясняющийся как переход протона из основного состояния в возбужденное в потенциальной яме O—H-связи, в результате чего будет наблюдаться его подвижность, которая описывается соотношением Больцмана

$$1 - \alpha = B \cdot \exp(-E/RT),$$

где  $E$  — энергия активации протона для перехода из основного состояния в возбужденное [71, 72].

Переход протона от одного кислородного атома к другому осуществляется путем туннелирования потенциального барьера

O—H-связи (энергия диссоциации этой связи равна приблизительно 115 ккал/моль) при энергии активации  $E$  не более 4,3 ккал для гидроксидов слюды, а для гидроксидов в бемите достаточно 2 ккал/моль, чтобы процесс делокализации протона прошел активно. Несомненно, что величина  $E$  всегда будет зависеть от энергетического состояния самого гидроксила. Другими словами участие протона гидроксильной группы в разных взаимодействиях, возмущающих O—H-связь, предполагает изменение энергии активации для перехода из основного состояния в возбужденное.

Таким образом, очевидно, что гидроксильные группы в структуре слоя не могут рассматриваться как ее стабильные элементы. Напротив, их позиции, видимо, являются местами наиболее уязвимыми в различного рода процессах структурных превращений. Способность протонов гидроксильных групп к подвижности при исключительно низкой энергии активации создает благоприятные условия для перехода этих групп в другие модификации. Подвижность же самих гидроксильных групп, дегидроксилизацию, в отличие от дегидратации, когда имеется в виду уход молекул воды, следует рассматривать лишь как делокализацию протона (уход водородного бестелесного иона от кислорода-хозяина, остающегося в структуре в прежней позиции).

Другой ионной формой  $\text{OH}_n$ -группы с положительным зарядом является гидроксоний. Как совершенно определенная в структурном смысле координационная комбинация трех протонов с кислородным атомом этот ион успешно обнаруживается во многих синтетических неорганических соединениях по определенным признакам. По таким же признакам предпринимаются попытки обнаружить гидроксоний и в слоистых силикатах. Следует оговориться, что этот ион был привлечен в минералогии в основном как гипотетический аналог калия для компенсации последнего в слюдах в случае недостатка его в химическом составе, но при сохранности строгой структурной индивидуальности слюды.

Говоря о гидроксонии, следует иметь в виду, что каждый из трех протонов, входящих в  $\text{H}_3\text{O}$ -систему, обладает высокой подвижностью, несмотря на высокое сродство к молекуле воды (матрице иона).

Как и в случае с гидроксидом, протон в течение жизни  $\text{H}_3\text{O}^+$  в возбужденном состоянии (время —  $2,4 \cdot 10^{-15}$  сек) может лишь однажды войти в область потенциального барьера и либо вернуться в исходную яму, либо перейти в соседнюю — на  $E$ -уровень, — затем в следующую, и так далее по наружным орбитальным последующих кислородных атомов. Первый случай характеризует устойчивость  $\text{H}_3\text{O}$  ситуации, второй — ее неустойчивость с быстрым переходом в  $\text{H}_2\text{O}$ .

Дефицит в положительном заряде в тетраэдре благоприятен для первой альтернативы, если рядом с  $Al^{IV+}$ -тетраэдром не будет крупного катиона, например  $K^+$ , а вместо него в углублении кольца оснований тетраэдров разместится молекула воды в состоянии, подобном состоянию молекулы в кристаллогидрате. При нормальной температуре и давлении протон из среды сможет разместиться только на такой молекуле с образованием трехпротонной системы, компенсирующей дефицит. Другие варианты внедрения протона для компенсации заряда в тетраэдре, которые мы рассмотрим дальше, менее выгодны, так как предполагают значительно более сложный процесс, связанный с разрушением структурной постройки в местах внедрения.

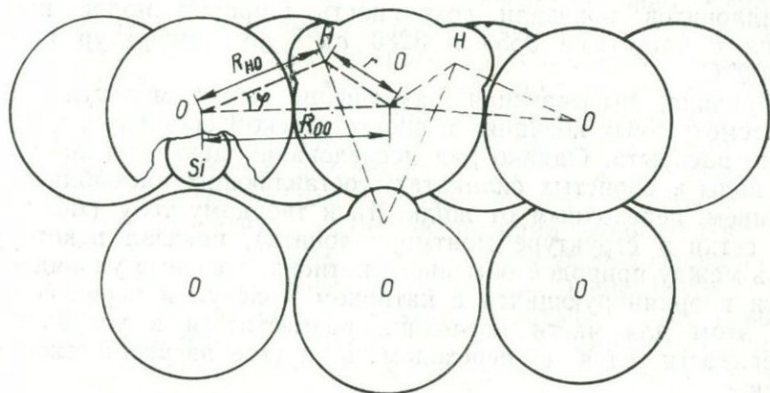


Рис. 9. Возможное расположение кристаллизационной молекулы воды в углублении кольца оснований тетраэдров и ее связь с кислородными атомами поверхности слоя.

Наличие молекул воды типа кристаллогидратных в слоистых силикатах установлено нами достаточно уверенно [32,38]. Эти молекулы мы относим к категории элементов твердого тела с крайне ограниченным числом моментов движения. Как уже отмечалось, они расположены в углублениях колец оснований тетраэдров и образуют каждым протоном мостиковые связи с противоположными в кольце кислородными атомами, сохранив таким образом только один вариант движения — вращение вокруг вектора дипольного момента (рис. 9). В такой ситуации не исключено взаимодействие молекулы с протоном внутрислоевого гидроксила.

Искажение гексагональной симметрии колец оснований тетраэдров создает для двух мостиков  $O-H...O$  неравновесные нагрузки, что вызывает асимметричные валентные колебания  $O-H$ -связей в кристаллизационных молекулах с поглощением

при частотах 3550 и 3280  $\text{см}^{-1}$ . В естественном состоянии слоев с такими молекулами полосы ИК-поглощения могут перекрываться поглощением молекул воды, находящихся на поверхности кристаллов или в межслоевых пространствах. Однако при нагревании до 150—180° С, когда эти молекулы полностью удалятся, на ИК-спектрах должны оставаться полосы поглощения от кристаллизационных молекул. Последние в силу стерических препятствий при сближенных смежных слоях не смогут покинуть своих позиций.

В действительности проведенные многочисленные эксперименты по регистрации дифракционных картин и спектров ИК-поглощения непосредственно в кинетике нагрева каолинитов с несовершенной структурой гидрослюд, вермикулитов, монтмориллонитов показали сохранность широких полос поглощения с частотами 3550 и 3280  $\text{см}^{-1}$  до температур порядка 400° С.

Причина, вызывающая размещение части молекул воды в рассмотренных позициях и энергетическом состоянии, до конца не раскрыта. Однако ряд исследований другого типа молекул воды в слоистых силикатах, составляющих ансамбль с состоянием, переходным от жидкости к твердому телу (межслоевые сетки в структуре монтмориллонита), показал некоторую связь между природой обменного катиона, степенью упорядоченности координирующихся с катионом молекул и вероятностью при этом для части последних разместиться в углублениях поверхности слоя с переходом в другое энергетическое состояние.

Непрерывная регистрация ИК-спектров при нагревании  $\text{Na}^+$ - и  $\text{Ca}^{2+}$ -модификаций монтмориллонита в специальной нагревательной приставке и ИК-спектрометру [38] показала глубокое различие в спектрах этих гомоионных модификаций. Из межслоевого пространства  $\text{Na}^+$ -модификации уже при 100° С практически уходят все молекулы воды и формируется дегидратированная фаза. Дифрактограммы, зарегистрированные также в непрерывном режиме нагревания в нагревательной приставке к дифрактометру, показывают четкий рефлекс 9,8 Å и его второй порядок 4,8 Å. При 150° С в области валентных колебаний остается только полоса поглощения гидроксильными группами (3620  $\text{см}^{-1}$ ).

У  $\text{Ca}^{2+}$ -модификации при нагревании до указанных температур уменьшается только поглощение от адсорбционных в межслоевом пространстве молекул 3400  $\text{см}^{-1}$ , но более отчетливо проявляются две полосы — 3550 и 3280  $\text{см}^{-1}$ , которые сохраняются до температуры 400° С. Как показывают дифрактограммы, сближение слоев достигается только при 200° С. До этой температуры образуются одна сетка молекул (100° С) и переходная к безводной форма с  $d_{001} = 10,5 \text{ Å}$  (150° С).

Аналогичная картина наблюдается в спектрах ИК-поглощения для вермикулитов и гидрослюд. При нагревании этих минералов сохранялись полосы поглощения с частотами 3550 и 3270  $\text{см}^{-1}$ , которые, разумеется, не могли быть отнесены к валентным колебаниям внутрислоевых гидроксидов, а квалифицированы как асимметричные колебания O—H-связей в кристаллизационных молекулах воды, возмущенных изогнутыми мостиковыми связями с кислородными атомами оснований тетраэдров [35].

Отсутствие таких молекул в  $\text{Na}^+$ -форме монтмориллонита становится объяснимым с позиций взаимодействия катиона с поверхностью слоя и ансамблем межслоевых молекул. Наши прежние косвенные выводы [29], а в последнее время однозначные решения одномерным синтезом электронной плотности показали принадлежность обменного катиона только одному из двух смежных слоев в межслоевом пространстве монтмориллонита. Однако такое утверждение касается только одновалентных крупных катионов. Они размещаются в углублениях колец оснований тетраэдров и координируются с молекулами воды «односторонне» той частью, которая обращена от слоя.

Для двухвалентных катионов позиции относительно двух смежных слоев менее определены. Менее упорядоченными оказываются и две межслоевые сетки молекул воды. В такой ситуации двухвалентный обменный катион занимает позиции вблизи плоскости симметрии, проходящей между смежными слоями, нестрого координируясь шестью молекулами воды. Углубления колец оснований тетраэдров остаются свободными для кристаллизационных молекул, и последние незамедлительно располагаются в этих местах. В такой же мере это справедливо для вермикулита.

Таким образом, очевидно, что наличие кристаллизационных молекул воды в углублениях поверхности слоя является следствием генетического способа его возникновения, условий формирования или наследием от предшественников в процессе превращений слоев. Во всяком случае, наличие их в углублениях, по-видимому, обязательно, если углубления до этого были вакантны. С размещением в углублениях они становятся неотъемлемой принадлежностью слоя, пока последний остается им в структурном отношении. Дегидратацию таких молекул следует понимать, как и в случае с гидроксидными, в аспекте механизма делокализации протонов.

Исходя из обязательности в вакантных углублениях кристаллизационных молекул воды легко понять, почему в гидрослюдах может возникнуть  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ситуация после диффузии  $\text{K}^+$  в среду с высокой концентрацией водородных ионов (основной принцип выветривания). По сути процесс образования гидрослюды — это обмен крупного внеслового катиона на протон из среды при

сохранении структурной целостности слоя. Так как в слюдах определенная часть углублений колец оснований тетраэдров не занята крупными катионами, в этих углублениях размещаются кристаллизационные молекулы воды, в наружные орбиты которых и внедряются протоны после того, как из соседних лунок в среду перейдут межслоевые катионы. В результате из молекул образуются трехпротонные системы  $H_3O^+$ . Значительно меньшее количество таких молекул, чем крупных катионов, предопределяет ограниченное количество гидроксониев соответственно числу молекул. При дальнейшем уходе из межслоевых позиций крупных катионов протон вынужден внедряться в электронные пары апикальных кислородных вершин тетраэдров, что влечет за собой разрушение структуры. В этом случае гидрослюда теряет свою индивидуальность, превращаясь в новообразование.

Таким образом, состояния  $OH_n$ -групп в слоистых силикатах должны связываться со сложившейся в данных условиях энергетической ситуацией в слое. Наименее стабильной оказывается  $H_3O^+$ -система. Ее нужно рассматривать не как аналог крупного катиона, например, калия, а как переменную систему и скорее вынужденную, чем необходимую в связи с потребностью компенсации недостающего положительного заряда. Поэтому возникают методические трудности диагностирования гидроксония, хотя есть данные для разработок в этом направлении [31].

Указанные  $OH_n$ -модификации оказываются взаимосвязанными, и их эволюция может быть охарактеризована с позиций механизма делокализации протонов. Тем не менее, особая важность в превращениях слоистых силикатов принадлежит молекулам воды, образующим «жидкий» или переходный к твердому ансамбли. Однако их подвижность уже не может быть связана с делокализационным механизмом и мало влияет на эволюцию самого слоя, но существенна в эволюции межслоевых комплексов. Для превращений слоев оказываются наиболее характерными и наиболее важными превращения  $OH$ -групп, их взаимные переходы, устойчивость определенной модификации в данных условиях.

### • ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ

В определении коры выветривания, как континентального образования, возникшего в результате разрушения пород и перекристаллизации минералов в условиях температур и давлений поверхности Земли на контакте исходных пород с атмосферой и гидросферой и в области активной биологической деятельности, есть принципиально важное обстоятельство для характеристики измененных в результате выветривания пород: общая сохранность текстурных признаков сложения их предшественников. Этим, в сущности, и знаменательна кора выветривания в своем первоздании. И хотя к корам выветривания многие исследователи относят ряд образований, претерпевших разные изменения наложенного характера и потерявших, таким образом, непосредственную генетическую связь со своими предшественниками, своевременно еще раз отметить, что в сущности этим правилом можно с наибольшей полнотой подчеркнуть своеобразность коры выветривания и протекавших в ней процессов.

Есть основания полагать, что ряд пород, не сохранивших общие черты сложения материнской породы, но относимых к вариантам формации коры выветривания, сохраняют определенную наследственность в виде скрытых признаков, которые всегда можно обнаружить при детальном исследовании вещественного состава этих пород. Таким образом, придавая важное значение сохранности текстурных признаков исходных пород в общем ансамбле продуктов выветривания, следует полагать, что формирования новообразований минералов при выветривании должны осуществляться путем перестройки основных элементов структуры исходных минералов в твердой фазе, без диссоциации ее на ионы и (или) их комплексы с полным сохранением при этом сложения материнской породы.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Условиям выветривания свойственна термодинамическая неравновесность системы ввиду непрерывного изменения ее параметров. Вследствие резких колебаний суточной и сезонной температур активно происходит процесс самопроизвольной диспергации горных пород, образованных в условиях высоких давлений и температур. Крупные кристаллы подвергаются постоянному дроблению до размеров дисперсных частиц. С появлением последних создаются условия для образования конденсированной дисперсной системы, в которой дисперсной фазой являются обломки высокотемпературных минералов или частички новообразований, а дисперсионной средой — грунтовая вода, постоянно и интенсивно циркулирующая в выветривающихся породах.

На границе раздела фазы и среды при обильном водообмене создается постоянный и высокий градиент концентраций основных элементов, составляющих структуру исходных минералов. В результате, согласно закону Фика [61], возникает их диффузионный дрейф  $I_1$  из поверхностных зон твердой фазы в среду количественно соответствующий:

$$I_1 = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t,$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $x$  — направление градиента,  $t$  — время диффузии,  $c$  — концентрация диффундирующего вещества.

Так как  $I$  — поток через единицу площади, то он зависит от ее радиуса  $r$ :

$$I_1 = q/2\pi r l t,$$

где  $l$  — глубина фазы, откуда диффундирует элемент. Значение для  $q$  получается из комбинации этих двух уравнений:

$$q = -D (2\pi l t) \left( \frac{\partial c}{\partial \ln r} \right)_t.$$

Концентрация  $c$  выражает количество вещества в единице объема, поэтому  $D$  имеет размерность  $l^2 t^{-1}$ , т. е.  $см^2 \cdot сек^{-1}$ . Последнее выражает скорость проникновения диффундирующего вещества через единичную площадку поверхности при стационарном состоянии потока и справедливо для выравнивающихся концентраций.

В связи с тем, что в условиях выветривания постоянная циркуляция вод создает постоянный градиент концентраций, количество диффундирующего вещества в каждой точке с глубины

кристалла до границы раздела со средой меняется в зависимости от времени с постоянным изменением баланса. Пусть  $I_1$  — поток вещества через площадку  $x$ , расположенную перпендикулярно направлению градиента, а  $I_2$  — поток через площадку  $\Delta x$ . Тогда при очень малом  $\Delta x$

$$I_1 = I_2 - \Delta x \frac{\partial I}{\partial x}.$$

Так как количество вещества ( $I_1$ ), входящего в элемент объема  $\Delta x$  в единицу времени отлично от выходящего ( $I_2$ ), то концентрация в нем изменяется, и тогда количество вещества в  $\Delta x$  становится равным

$$I_1 - I_2 = \Delta x \frac{\partial c}{\partial t} = -\Delta x \frac{\partial I}{\partial x},$$

что совместно с уравнением первого закона Фика дает уравнение диффузии для нестационарного состояния при постоянно высоком градиенте концентраций:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right),$$

где  $D$  — коэффициент диффузии. Если величина этого коэффициента не зависит от координат, указанное выражение, называемое вторым законом Фика, примет вид в дифференциальной форме:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

имеющей один усредненный вектор градиента  $x$ , направленный нормально к плоскости раздела фазы и среды.

Высокая площадь поверхности раздела обеспечивает переход большого количества катионов из фазы в среду, так как

$$\frac{\partial q}{\partial t} = DnS \frac{C_s - C}{l},$$

где  $n$  — число контактирующих со средой частиц,  $S$  — контактная площадь взаимодействия фазы и среды,  $C_s$  — концентрация данного иона в поверхностном слое на глубину  $l$  и  $C$  — концентрация этого иона в растворе у поверхности твердой фазы.

Глубина не может превышать двух-трех атомных слоев, так как коэффициент диффузии, согласно закону Больцмана, связан с энергией активации диффундирующей частицы:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT),$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $E$  — энергия ак-

тивации иона, необходимая для «расталкивания» окружающих кислородных атомов, зависящая от температуры.

Поэтому трехмерная объемная диффузия катионов из глубоких зон неслоистого кристалла при «нормальных» температурах невозможна. Однако в силу структурных особенностей новообразованных фаз, заключающихся в несоразмерности основных элементов структуры с их мотивом в исходной фазе, поверхность последней с каждой новообразованной ячейкой оказывается в контакте со средой. В такой ситуации для диффузии катиона из поверхностного слоя структуры достаточно иметь высокий градиент концентраций и температур ряда экзотермических поверхностных явлений, соответствующих значениям энергии активации первого десятка килокалорий на моль. Слоистые кристаллы многим более благоприятны для диффузионных дрейфов катионов. В них практически осуществляется двумерная объемная диффузия в области действия, главным образом, межмолекулярных сил, на преодоление которых энергия активации может не превышать первых килокалорий на моль, что вполне разрешено в условиях выветривания при наличии высоких градиентов концентраций.

Дополнительная энергия на диффузию внутрислоевых катионов в межслоевые позиции складывается, очевидно, из электростатических потенциалов, возникающих в процессе ухода крупных катионов в среду, и (или) перераспределения внутрислоевых катионов. К сожалению, с этих позиций процессы перекристаллизации минералов до сих пор не рассматривались и информации по этому вопросу мало.

При объяснении механизма минералогических превращений прежде всего следует помнить, что строительной основой всяких силикатов и алюмосиликатов служат октаэдрические катионы, к которым приспосабливаются кремнекислородные радикалы — цепочки, ленты, сетки, кольца (основной принцип строения силикатов Н. В. Белова [1]). Поэтому в структурных превращениях становится исключительно важным природа ведущих катионов, их концентрация в зоне выветривания, степень подвижности, энергия гидратации, обменная способность и т. д., но главным образом — конструктивные условия их расположения в исходной структуре и новообразованных модификациях.

При общем обозрении новообразований коры выветривания можно видеть, что в основном все они относятся к первой главе кристаллохимии силикатов, т. е. основой их кристаллической структуры являются такие мелкие катионы, как  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ . К последним приспособлены слои кремнекислородных ортогрупп  $[Si_4O_{10}]^{4-}$ . Крупные катионы  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ , которые являлись основой многих исходных высокотемпературных минералов, в структуру продуктов выветривания уже не входят, а если они

и есть, то в виде обменных катионов, количество которых будет зависеть от типа слоистой структуры.

Рассматривая в общих чертах схему превращений силикатов и алюмосиликатов в процессе выветривания (см. рис. 1), можно отметить общую направленность структурных переходов от разнообразных построек к единственному в своем роде слою типа 1:1 только с  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях и с энергетически оптимальным межслоевым взаимодействием посредством водородных связей — каолинитовому слою.

В этой схеме отчетливо наблюдается от начала процесса выветривания постепенная деградация числа алюминиевых ионов с четверной координацией (постепенная ликвидация дефектных тетраэдров) пропорционально уменьшению количества того же алюминиевого иона только в октаэдрических позициях (шестерная координация) с завершением выветривания.

Роль крупных катионов во взаимных превращениях силикатов и алюмосиликатов, таким образом, связывается с координационной ситуацией алюминия. Число их предопределяется количеством алюминиевых катионов в четверной координации. Уход крупных катионов в среду тесно связан с изменением координации алюминия и эта обоюдная взаимозависимость является важным фактором, регулирующим направленность образования тех или иных фаз, либо сохранность определенной их части в неизменном состоянии в течение всего процесса выветривания.

Указанное правило особенно четко выдерживается в рядах устойчивости различных групп силикатов при выветривании. Многочисленные наблюдения показывают, что наиболее легко и быстро разрушается каркасная структура полевого шпата. Ее основу составляют  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , окруженные лентами сдвоенных алюмо-, кремнекислородных тетраэдров  $[Si_2O_7]^{6-}$ . Катионы (особенно  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ) не плотно упакованы вследствие некоторой несоразмерности ребер катионных октаэдров и диортогрупп тетраэдров, из которых треть или половина дефекты, ввиду замены кремния на алюминий. Но и среди полевых шпатов устойчивость к действию процессов выветривания колеблется в сравнительно широких пределах. Наблюдается четкая зависимость устойчивости от сорта крупного катиона и количества алюминия в тетраэдрах. Так, устойчивость ортоклаза намного выше, чем любого из плагиоклазов, а среди последних более устойчивым является альбит и менее устойчивым — андезин. У первого треть атомов кремния замещена на алюминий, у последнего — половина.

По устойчивости после полевых шпатов можно рассматривать амфиболовые и пироксеновые минералы. Основу их структуры составляют уже мелкие катионы ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), ребра октаэдров которых соизмеримы с ребрами одиночных тетраэдров.

ров, цепочек и лент. Крупные катионы в такой структуре играют подчиненную роль и располагаются между цепочками (лентами) в восьмерной координации в качестве компенсаторов нестехиометрических замещений среди катионов.

Более устойчивыми являются слоистые силикаты. Степень их устойчивости в широком диапазоне можно связывать с наличием определенного количества алюминия в тетраэдрах и ролью внеслоевых крупных катионов: компенсируют они нестехиометрические замещения, располагаясь между смежными слоями, и связывают оба слоя ионными силами при достаточно высоком слоевом заряде (слюды), либо вовсе не участвуют в межслоевом взаимодействии в случае низкого заряда слоя (монтмориллониты).

Слой без каких-либо нестехиометрических замещений (что исключает необходимость наличия крупных катионов) практически не изменяются при выветривании (талък, пирофиллит), а каолинит считается наиболее устойчивым и конечным продуктом выветривания [24].

Наблюдается зависимость степени устойчивости силикатов к действию агентов выветривания и от природы мелких октаэдрических катионов. Особенно отчетливо такая зависимость видна на примере островных силикатов. Из представителей этого подкласса минералов устойчивыми к действию агентов выветривания оказываются те из них, октаэдрические позиции которых заселены  $Al_{IV}^{3+}$ . Обязательным условием для устойчивости, кроме этого, является полное отсутствие алюминия в тетраэдрах. При заселении октаэдрических позиций  $Fe^{3+}$  или  $Mg^{2+}$  в фаялите, оливине, форстерите такая структура становится весьма неустойчивой даже в отсутствие  $Al_{IV}^{3+}$  и превращается в новообразования уже на первых этапах выветривания.

В рядах относительной устойчивости при выветривании некоторых пороодообразующих и аксессуарных минералов [13] указанная зависимость является достаточно строгой. С такой же строгостью выдерживается этот кристаллохимический принцип для представителей других подклассов силикатов.

Указанные обстоятельства дают основание полагать, что существующая стадийность изменения минералов является следствием определенных закономерностей в структурных превращениях, связанных с особенностью строения исходных структур. Определенная последовательность в «утилизации» структурных построек от разнообразных модификаций через слой типа 2:1 к слою типа 1:1 только с Al в октаэдрах является обязательной и четко проявляется в зональности профилей выветривания. Всякие отступления от этого правила являются лишь следствием неожиданных аномальных изменений в параметрах среды как и всей системы в целом, зависят от геологических условий выветривания и также отчетливо проявляются в профиле выветривания.

Наличие зон в профилях выветривания, как и сохранность текстурных признаков исходных пород, является исключительно важным фактором, определяющим своеобразность коры выветривания. Будучи результатом интенсивности протекавших процессов выветривания и (или) наложения последующих процессов, зональность выявляется всегда в полном ансамбле зон или без какой-либо из них.

Независимо от принципа квалификации зон, в обобщенном варианте можно отчетливо выделить три зоны: исходных пород, переходную и зону конечных продуктов выветривания. Нам кажется такая универсальность крайне необходима в связи с наличием потока схем зональностей и, прежде всего, их названий. Каждая из многочисленных по названиям зон по одной, по две или более могут успешно улесться по принадлежности в необходимую из трех предлагаемых зон.

Происхождение зональности наиболее вероятно объяснить с двух позиций. С одной стороны, интенсивностью геохимических процессов, приведших к изменению пород, что связывается в основном с глубиной проникновения в породы грунтовых вод. При этом предполагается последовательный переход одной зоны в другую, без четких границ между ними. С другой стороны — каждая из зон (снизу вверх) является следствием наложения более поздних по времени процессов. В этом случае четкие границы между зонами будут отражать в пространстве и времени масштабы действия наложенных процессов. Не отдавая предпочтения ни одной из указанных альтернатив, мы считаем вполне вероятным найти в каждом случае оба генетических фактора, характеризующих зоны.

Общепринято определять зону по вещественному (минералогическому) составу, как результату преобладавшего процесса — дезинтеграции, выщелачивания, гидратации, гидролиза и т. д. В качестве главного определяющего признака используется процесс, приведший во временных пределах к определенному комплексу порообразующих минералов данной зоны в зависимости от состава исходных пород [46].

Такой принцип приемлем при нестрогой химической характеристике самого процесса. Учитывая общую сохранность состава исходных пород во всех зонах профилей выветривания, можно считать, что любой из указанных процессов следует рассматривать скорее символически, чем давать строгое химическое определение. В самом деле, никакой процесс гидратации не сможет начаться, если в структуре исходного минерала будут прочно удерживаться катионы щелочных и щелочно-земельных элементов, а последние будут всегда там находиться, если в среде не будет повышенной концентрации водородных ионов. Другими словами, надо полагать, что процессы выщелачивания и гидратации могут протекать одновременно и только при условии на-

рушения равновесности системы со сдвигом в сторону пониженных значений рН (в сторону среды).

С внедрением водородных ионов в структуру на места крупных катионов для компенсации нестехиометрических замещений (выщелачивание, гидратация) немедленно начнется гидролиз ряда вершин алюмо-кислородных тетраэдров, а также окисление входящих в структуру закисных элементов. Таким образом, и эти два процесса — гидролиз и окисление — являются неременным и немедленным следствием нарушения равновесности системы с понижением рН, что знаменательно для начала выветривания вообще. Если этот глобальный процесс рассматривать с химических позиций, то следует иметь в виду течение символических реакций на границе раздела твердой фазы и среды с одновременным взаимозависимым комплексом процессов (выщелачивания, гидратации, окисления, гидролиза), вероятно, без какой-либо последовательности в их течении, но с преимуществом одного или нескольких из них в зависимости от особенностей строения твердой фазы, концентрации водородных ионов в среде, скорости и интенсивности фильтрации грунтовых вод, пределов и частоты перепадов температур и т. д.

Из сказанного следует, что общие названия зон коры выветривания не могут иметь более определенного смысла, чем тот что вкладывается в предлагаемые названия: зона исходных пород, переходная зона и зона конечных продуктов выветривания. Однако названия зон должны быть более определенными при характеристике отдельных профилей, так как исходной может быть любая порода, переходная зона сложена лишь определенным в зависимости от состава исходной породы комплексом неустойчивых новообразований, а конечным продуктом выветривания является только единственный минерал — каолинит. О латеритном профиле будет сказано особо.

Если исходная порода состоит преимущественно из алюмосиликатов и силикатов каркасной (полевые шпаты), островной (оливин), цепочечной (пироксены), ленточной (амфиболы) структур, то уже в нижней части переходной зоны, где отчетливо видны начальные этапы превращений, новообразования имеют только слоистую структуру (табл. 2).

Как видно из схемы, в большинстве случаев первые этапы выветривания знаменуются формированием слоев типа 2:1, но с предельно низким слоевым зарядом, если речь идет о перекристаллизации неслоистых исходных структур. При начальных этапах трансформации слюд и хлоритов постепенно уменьшается слоевой заряд в деградирующемся слое и постепенно замещаются триоктаэдрические слои диоктаэдрическими. Формирование промежуточных продуктов выветривания в этом случае завершается слоями, нестехиометрические замещения в которых сохраняются лишь в октаэдрической сетке. Характерно, что

## Общая схема рядов превращений минералов при выветривании

Зона исходных пород	Переходная зона	Зона конечных продуктов выветривания
<i>Островные силикаты</i>		
Дистен	—	Дистен
Силлиманит	—	Силлиманит
Андалузит	—	Андалузит
Оливин	Нонтронит	Гетит
Форстерит	"	"
<i>Каркасные алюмосиликаты</i>		
Альбит	—	Каолинит
Лабрадор	—	"
Анортит	Монтмориллонит (?)	"
<i>Цепочные алюмосиликаты</i>		
Пироксены	Монтмориллонит	"
<i>Ленточные алюмосиликаты</i>		
Амфиболы	Монтмориллонит	"
<i>Слоистые алюмосиликаты и силикаты</i>		
Тальк-пирофилит	Гидромусковит	Тальк-пирофилит
Мусковит	Гидробиотит (гидрофлогопит), вермикулит, монтмориллонит	Каолинит
Биотит-флогопит	Гидрохлорит (джефферизит), вермикулит, монтмориллонит	"
Хлориты	Гидрохлорит (джефферизит), вермикулит, монтмориллонит	"

в подавляющем большинстве слои подобного рода оказываются монтмориллонитовыми, даже если предшественники их имели триоктаэдрический слой.

Таким образом, промежуточные продукты выветривания, несмотря на слоистую структуру и на то, что у них нет нестехиометрических замещений в тетраэдрах, продолжают оставаться неустойчивыми. Это следует связывать с сохранением остаточного слоевого заряда в октаэдрических позициях, с наличием обменных катионов в межслоевых позициях, способных в какой-то мере нейтрализовать повышенную концентрацию водородных ионов в среде.

### ТРАНСФОРМАЦИЯ СЛЮД

Из всех слоистых алюмосиликатов и силикатов слюды имеют наиболее высокий слоевой заряд и наибольшее число межслоевых крупных катионов. Такая ситуация предполагает быстрый процесс трансформации слоя до полной ликвидации

нестехиометрических замещений в тетраэдрической сетке и образования монтмориллонита. Однако наблюдаемые в профилях выветривания ряды трансформаций далеко неравнозначны и сохранность различных слюд по профилю весьма различна. Так, мусковит может сохраняться слабоизмененным почти до конца зоны конечных продуктов выветривания. В то же время чешуйки биотита начинают деградировать еще в зоне исходных пород и почти полностью превращаются в монтмориллонит к концу переходной зоны.

Разная устойчивость этих представителей слюд к действию агентов выветривания связана с тем, что при идентичном характере взаимной связи смежных слоев посредством электростатических сил межслоевого катиона и двух соседних тетраэдрических слоев оказывается неравнозначной.

По Бассету [62], при заполнении всех октаэдрических позиций вектор О—Н-связи внутрислоевого гидроксила строго нормален к плоскости спайности слоя и протон ОН-группы, расположенный против центра гексагонального кольца оснований тетраэдров, оказывает отталкивающее действие на межслоевой катион, ослабляя тем самым взаимную связь слоев. В мусковите вектор О—Н-связи наклонен в сторону вакантной октаэдрической позиции, в результате чего к энергии электростатической связи  $K^+$  с отрицательным потенциалом двух смежных слоев добавляется энергия взаимодействия этого катиона с отрицательной частью диполя ОН-группы, величина которой может соответствовать

$$E_{вз} = K\mu e \sin\varphi r^{-2},$$

где  $\mu$  — дипольный момент ОН-группы,  $e$  — заряд катиона,  $r$  — расстояние катион — ОН-группа,  $\varphi$  — угол отклонения вектора О—Н-связи от нормали к плоскости (001),  $K$  — коэффициент, учитывающий энергию связи гидроксила с октаэдрическим катионом.

П. Руссэ [98] установил для мусковита четыре основных О—Н ориентировки относительно плоскости (001) и осей  $a$  и  $b$  :

Угол в град между направлением О—Н и плоскостью  $ab$

Угол в град между осью  $b$  и проекцией О—Н-связи на плоскости  $ab$

+16  
-16  
+16  
-16

-30 -32  
+30 -32  
-150 -148  
+150 -148

Таким образом, в мусковите значение энергии связи между слоями приобретает максимальную величину, так как  $\varphi$  достигает  $74^\circ$ , а у триоктаэдрических слюд стремится к нулю, но возрастает сила отталкивания. Наибольший эффект отталкивания свойственен близкой к идеальной триоктаэдрической модификации слюды, что является исключительно редким явлением.

Отдельные катионные вакансии в октаэдрической сетке триоктаэдрических слюд, возникающие вследствие замещений некоторого количества  $2R^{2+}$  на  $R^{3+}$ , сопровождаются наклоном O—H-связи в сторону вакансии до некоторого угла к плоскости *ab* слоя. Характерно, что наклонные гидроксилы редки во флогопитах, но всегда есть в биотитах и наблюдаются на ИК-спектрах в области валентных колебаний O—H-связи между 3540 и 3620  $см^{-1}$ . Влияние наклонных гидроксидов на общую ориентировку O—H-связи проявляется статистически в усредненном значении отклонения вектора от нормали к плоскости спайности не более чем до 10—15° и может отражать, в какой-то мере, число трехвалентных катионов в октаэдрических позициях.

Изменения в энергии взаимной связи межслоевого катиона с внутрислоевым гидроксидом в зависимости от ориентировки O—H-вектора важны в оценке активности взаимодействия фазы со средой. Межслоевой катион  $K^+$  из триоктаэдрической слюды перейдет в среду с повышенной концентрацией  $H^+$  легче и быстрее, чем из диоктаэдрической слюды в силу менее прочной связи смежных слоев, что предполагает значительно меньшую энергию активации катиона при диффузии его между слоями.

Общим началом трансформации для всех слюд является образование гидратированных форм исходных слоистых структур, что исключительно важно не только для объяснения последовательности фазовых превращений при выветривании, но и для выяснения эволюции минералов в осадке, вплоть до перекристаллизации их при высоких температурах и давлениях.

Принято считать, что приставка «гидро» к названию исходной до гидратации формы свидетельствует лишь о частичной гидратации структуры в той мере, в какой гидратированная модификация полностью сохраняет все основные структурные признаки исходной негидратированной фазы. Относительно слюд такая трактовка отражает частичную замену межслоевого  $K^+$  водородным ионом, при которой теперь уже гидрослюдистый слой дает дифракционные эффекты, полностью совпадающие с таковыми свежей слюды, но показывающие лишь некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных рефлексов и изменения их ширины за счет увеличения степени дисперсности. В химическом составе также сохраняется общий баланс элементов, свойственный слюде, а недостаток калия компенсируется символическим гидроксонием. В этом смысле определение гидрослюд, как минеральной формы, со строгими пределами состава и структурных признаков.

Поскольку стадия гидрослюд, как начальная стадия превращений при выветривании слюд, считается твердо установленной, нужно остановиться на механизме этой сравнительно неглубокой, но принципиально важной трансформации слоя. С момента диффузии первых порций  $K^+$  из межслоевых позиций в среду,

протоны из среды немедленно легко и свободно начинают проникать в структуру, вследствие высокой подвижности и способности к делокализации по наружным орбитам кислородных атомов. Высокая разность потенциалов между протоном и нескомпенсированным в тетраэдре отрицательным зарядом создает благоприятную ситуацию для проникновения протона к дефектному тетраэдру. При наличии рядом с последним кристаллизационной молекулы воды должна образоваться трехпротонная система в виде гидроксония, крайне необходимая для компенсации избыточного отрицательного заряда вместо калия.

Рассмотрим другие способы замещения калия на протон. Во внутрисловую гидроксильную группу протон внедриться не может, так как ее единственный электрон занят во взаимодействии с двумя (в триоктаэдрических слоях — с тремя) октаэдрическими катионами. Кроме того, как отмечалось, в диоктаэдрических слоях дипольный момент этого гидроксила работает на компенсацию остаточного отрицательного заряда незаполненной октаэдрической позиции. Остаются два неэквивалентных кислородных атома тетраэдров, потенциально возможных для внедрения в них протона. Один из таких кислородных атомов — в апикальной вершине тетраэдра, другой — каждый из трех эквивалентных в основании тетраэдра на поверхности слоя. Неподделенные пары электронов этих атомов обслуживают в первом случае тетраэдрический и октаэдрический катионы, в другом — катионы двух соседних тетраэдров. Внедрение протона в одну из таких пар предопределяет немедленный переход кислорода в гидроксил и разрыв связи либо тетраэдра с октаэдрическим катионом, либо двух соседних тетраэдров с разрушением самого слоя. С таким процессом мы связываем процесс кислотной активации слоистых силикатов и в более общем случае — механизм выветривания [28].

Таким образом, ни один из последних вариантов не может быть более вероятным, чем вариант с внедрением протона в кристаллизационную молекулу воды с образованием гидроксония. Но гидроксоний в таком виде не следует рассматривать как аналог калия. Наши представления о нем должны сводиться к понятию о весьма переменной системе и скорее вынужденной, чем необходимой в зависимости от сложившейся в слое ситуации в процессе его эволюции, когда слюдястый слой еще продолжает сохранять свою строгую индивидуальность, а подвергается изменениям только межслоевой комплекс.

Однако процесс гидратации слюды не может длиться до полного замещения всех катионов калия на гидроксоний с сохранностью слюдястого слоя. Такое замещение ограничено небольшим числом кристаллизационных молекул в вакантных углублениях, которые были размещены там с момента зарождения слюдястого слоя. С переходом всех таких молекул в  $\text{OH}_3^+$  по-

следующие протоны внедряются уже во внешние орбиты апи-кальных вершин тетраэдров и с этого в сущности начинается процесс перекристаллизации слюдяного слоя. Каолинитовый слой непосредственно образуется в случае выветривания мусковита (серицита), т. е. когда все октаэдрические позиции заполнены  $Al^{3+}$ , а переходные к каолиниту формы — вермикулит, монтмориллонит — образуются при выветривании три-октаэдрических слюд.

В гидромусковитовом (серицитовом) слое алюминий, освободившись в тетраэдре от октаэдрической сетки, изменяет свою координацию на шестерную. К ОН-группе тетраэдра, возникшей в результате гидратации апи-кальной вершины, примыкают дополнительно еще два гидроксила в плоскости, параллельной его основанию. В результате возникает алюминиевый октаэдр — строительный элемент будущего каолинитового слоя. Нижний треугольник октаэдра, представленный гидроксильными, является зародышем наружной гидроксильной сетки каолинитового слоя, два кислородных атома верхнего треугольника — апи-кальными вершинами новых кремнекислородных тетраэдров и третий анион — гидроксил — становится внутрислоевым (рис. 10).

Таким образом, тетраэдрический алюминий с уходом крупного катиона в среду становится потенциальной затравкой каолинитового слоя. Формирование последнего по мусковиту начинается с момента прекращения образования гидроксония вместо уходящего в дисперсионную среду калия, т. е. с полной реализацией возможного существования слюдяного слоя как такового в виде гидрослюды, ликвидацией алюмокислородных тетраэдров. По этой причине в коре выветривания не может образоваться чистая глиноземистая разность монтмориллонита — бейделлит, — как переходная фаза от гидромусковита к каолиниту.

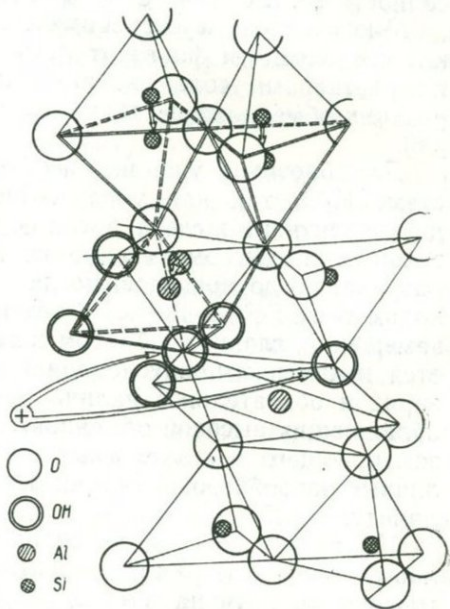


Рис. 10. Образование затравки каолинитового слоя из алюминий-кислородного тетраэдра слюдяного слоя (новообразованные октаэдр и два перевернутых кремнекислородных тетраэдра показаны двойными линиями).

Преобразования триоктаэдрического слоя в значительной мере отличается от Al-диоктаэдрического. Прежде всего, как уже отмечалось, более слабое межслоевое взаимодействие, обусловленное отталкивающим действием протонов внутрислоевых гидроксидов на межслоевой  $K^+$  при сравнительно высоком слоевом заряде, предопределяет меньшую устойчивость слоя к действию агентов выветривания. Отсюда вытекает резкое повышение способности  $K^+$  к обмену на любой другой катион среды.

Многочисленные экспериментальные исследования показывают, что биотит и флогопит легко отдают калий при обработке их растворами солей натрия, магния, алюминия и др., т. е. реакции обмена осуществляются в широком диапазоне pH среды [96].

Для биотитов уже нет необходимости в трехпротонной системе  $H_2O$ , так как уход калия сопровождается окислением двухвалентного железа в октаэдрических позициях. С окислительным процессом связано постепенное уменьшение слоевого заряда, но до пределов, когда этот процесс завершается переходом всех  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ . До тех пор число нестехиометрических замещений, главным образом в тетраэдрических позициях, остается неизменным, обуславливая относительно высокий слоевой заряд и обязательное наличие межслоевых катионов, хотя уже обладающих высокой обменной способностью. Природа катиона, замещающего в межслоевых позициях калий, определяет различные новообразования, как переходные формы от слюд к каолиниту.

Наличие в зоне выветривания магнийсодержащих минералов в какой-то мере предопределяет повышенную концентрацию магниевого катиона в среде, вследствие довольно интенсивной перекристаллизации таких минералов в слоистые силикаты (оливин, форстерит, серпентин). Кроме того, отсутствие во флогопитах катионов двухвалентного железа создает благоприятные условия для частичного разрушения таких слоев с переходом магния из октаэдрических позиций в среду.

Магний-катион, будучи менее подвижным в среде, чем  $K^+$ , легко замещает последний в межслоевых позициях гидробиотита, в результате чего идет постепенное формирование вермикулита при постепенном снижении слоевого заряда исходного биотита. Таким образом, при повышении содержания в среде магния должна осуществляться трансформация биотита (и частично флогопита) в вермикулит через обязательную промежуточную стадию гидробиотита (гидрофлогопита).

Экспериментальные исследования показывают [97], что вермикулитоподобная структура образуется и при замещении калия на натрий. Вместе с тем, этот процесс в условиях выветривания менее вероятен, так как по наблюдениям за стадийными изменениями пород, содержащих в структуре исходных минералов

значительное количество натрия, практически не выявлена вермикулитизация слюдов.

Дальнейший путь превращения вермикулита следует связывать с величиной и местоположением максимума плотности отрицательного заряда слоя. При расчетах энергии взаимодействия « $Mg^{2+}$  — слой» мы предполагали распределение нестехиометрических замещений в тетраэдрических и октаэдрических сетках поровну и располагали максимум плотности в средней части между тетраэдрической и октаэдрическими сетками. Однако преимущественное число нестехиометрических замещений может располагаться в одной из сеток, что естественно должно сказаться на характере последующих промежуточных фаз при переходе от вермикулита к каолиниту.

При концентрации нестехиометрических замещений в тетраэдрической сетке с завершением процесса окисления двухвалентного железа диффундирующие в слой протоны должны разрывать кислородные мостики октаэдров с тетраэдрами.

Процесс перекристаллизации вермикулита в каолинит должен преобладать. Как и в случае с гидромусковитом, в качестве затравок для каолинитового слоя будут служить дефектные тетраэдры. Постепенная аккумуляция алюминий-гидроксильных октаэдров — дело времени.

В случае избытка дефектов в октаэдрах вермикулитовым слоям будет свойственна лишь диспергация в местах немногочисленных скоплений дефектных тетраэдров. Сохранность фрагментов кристаллов воплощается в монтмориллоните, переходной минеральной фазе с низким слоевым зарядом. Монтмориллонитизация вермикулита должна способствовать также некоторая концентрация в среде кальциевого иона, который можно считать свойственным наибольшему числу монтмориллонитов в качестве обменного катиона. Na-форма монтмориллонита считается редкой модификацией и генетически связывается больше с раскристаллизацией вулканических пеплов, не говоря уже о других модификациях смектитов.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ХЛОРИТОВ

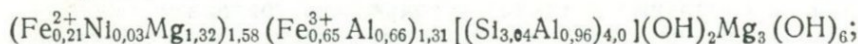
Компенсация зарядов в основном хлоритовом слое типа 2 : 1 обеспечивает ему некоторую сохранность в переходной зоне на время постепенной дегградации межслоевой бруситовой группировки. Однако и в самом слое среди октаэдрических катионов идет перегруппировка, связанная с окислением  $Fe^{2+}$ . Этот процесс вызывает принудительный уход магния в среду одновременно с переходом магния из бруситовой группировки; его можно было проследить в коре выветривания хлоритовых сланцев из контактов серпентинитов с породами кислого состава [2]. Были тщательно отобраны и изучены ряд образцов из пере-

ходной зоны коры выветривания хлоритовых сланцев, которые представляли собой хлориты с различной глубиной выветривания: исходный хлорит, джефферизит, гидрохлорит, нонтронит. Такая диагностика предварительно осуществлялась по оптическим признакам.

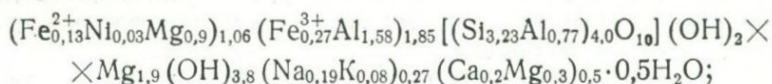
Стадии превращения довольно отчетливо прослеживаются по данным пересчета химических анализов на кристаллохимические формулы с условием определения количества катионов на 28 анионов, т. е. 56 отрицательных связей. Предполагалось, что состав основного слоя должен сохранять электронейтральность относительно тетраэдрической группировки и поэтому отдельно отсчитывалась бруситовая группировка после компенсации зарядов в основном слое.

После пересчетов химических анализов кристаллохимические формулы имеют такой вид:

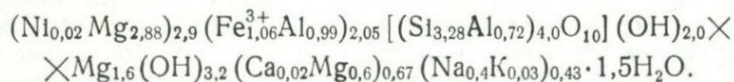
образец 66296



образец 67209



образец 67213



Дифракционная картина первого образца исключительно четкая и соответствует типичному хлориту. Рефлексы имеют отчетливое разрешение. всех дублетов ( $hkl-h\bar{k}l$ ,  $hOl-h\bar{O}l$ ), что дало возможность без труда вычислить параметры элементарной ячейки данного хлорита:

$$a=5,26 \text{ \AA}, b=9,24 \text{ \AA}, c=14,0 \text{ \AA}, \beta=97^\circ 14'.$$

Дифракционные картины второго образца заметно отличаются от предыдущего. Базальные отражения не текстурируются, они не острые и имеют заметное уширение, особенно (001). Из типичной для хлорита целочисленной серии (00 $l$ ) отражений заметно слабеет (002) и (004), гаснет (003), сливаются дублеты  $hkl-h\bar{k}l$  и  $hOl-h\bar{O}l$ , что значительно усложняет определение угла моноклинности. Постоянные решетки имеют такие значения:

$$a=5,30 \text{ \AA}, b=9,22 \text{ \AA}, c \sin \beta = 14,5 \text{ \AA}.$$

Дифрактограмма третьего образца имеет типичные для монтмо-

риллонитов близкие к двумерным максимумы. При нагревании  $d_{001} = 14,5 \text{ \AA}$  смещается до  $11,3 \text{ \AA}$ , что показывает в данном случае наличие переслаиваний хлоритовых и монтмориллонитовых слоев. Судя по высоким значениям  $d_{060} = 1,53$ , можно считать, что разбухающие слои представлены нонтронитом.

Из формул отчетливо видны параллельные процессы как деградации бруситовой группировки, так и перераспределений катионов в октаэдрических позициях слоя типа 2:1. В данном случае нонтронит в окончательно сформированном варианте не обнаружен, но явная направленность к нему от хлорита через промежуточные формы типа гидрохлорита не вызывает сомнений.

Несомненно также (как и в случае с биотитом или флогопитом), что формирование нонтронита должно сопровождаться ликвидацией алюмоокислородных тетраэдров в процессе ухода из октаэдров магния, разрушением части кристаллов и сохранением другой их части с нестехиометрическими замещениями только в октаэдрических позициях.

Деградация бруситовой группировки идет путем замещения магния гидратированными натрием, кальцием. Поэтому с нарушением стехиометрии в  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  недостаток магния пополняется отмеченными катионами, связь которых со смежными слоями (в отличие от магния в бруситовом слое), вероятно, осуществляется за счет возникающего в слое остаточного слоевого заряда при выходе магния из октаэдрических позиций основного слоя с переходом  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Не трудно заметить, что в усредненной ячейке измененного хлорита (гидрохлорит — нонтронит, образец 67213) именно магний из октаэдрических позиций компенсирует нестехиометрические замещения кремния на алюминий в тетраэдрической сетке, так как число трехвалентных катионов соответствует требуемым двум атомам на элементарную ячейку. С уходом такого магния и возникает слоевой заряд, который компенсируется частично обменными катионами из межслоевых позиций дегидратируемого магнийгидроксильного комплекса, частично протоном из среды, обуславливая процесс диспергации кристаллов, аккумуляции алюминия из тетраэдров и последующей кристаллизации из алюминийгидроксильных октаэдров каолинитового слоя.

В сущности нонтронитизация (монтмориллонитизация) хлорита это сложный процесс превращения триоктаэдрической сетки основного (2:1) слоя хлорита в диоктаэдрическую с постепенным замещением двухвалентных катионов трехвалентными. Таким образом, при переходе  $\text{F}^{2+}$  в  $\text{F}^{3+}$  без изменения координации и нарушения катионных полиэдров в среду переходит один катион магния, а при переходе  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$  в  $\text{Al}_{\text{VI}}^{3+}$  с изменением координационного числа и полиэдра, алюминий становится в октаэдрическую позицию вместо двух магниевых катионов. Так проис-

ходит постепенная аккумуляция алюминия в переходной зоне в слоях типа 2:1.

Механизм другой направленности превращений хлорита приведен Дростом для выветривающихся глинистых образований морены штата Висконсин [69]. Согласно ему, водородные ионы в первую очередь гидратируют гидроксилы бруситовой группировки, переводя их в молекулы воды.

Глубина выветривания хлорита в этом случае определяется увеличением числа вермикулитовых слоев в неупорядоченных смешаннослойных промежуточных комплексах фаз хлорит — вермикулит. Окончательной фазой этого процесса считается вермикулит с упорядоченной межслоевой магниевой группировкой. Такая незавершенность процесса выветривания объясняется недостаточно высоким дренажом пород.

Обилие гетита в профилях выветривания главным образом в зоне пестроцветного каолина свидетельствует о такой же слабой подвижности  $Fe^{3+}$  в зоне гипергенеза, как и  $Al^{3+}$ . Это подтверждается прежде всего тем, что в профилях вывет-

Рис. 11. Полосчатость каолина в профиле выветривания амфиболового сланца с секущей каолиновой жилкой.

ривания рассланцованных пород, у которых размещение прослоек темноцветных полевошпатовых компонентов дифференцировано, четко выражена полосчатость каолина. Полоски бурого цвета наследуются от прослоек, где размещались темноцветные минералы, и белого цвета в бывших полевошпатовых прослойках. Сохраняется также полностью текстура секущих общую рассланцованность жилки, каолинит которых может быть различных бурых оттенков или оставаться белым в зависимости от содержания в исходном минерале катионов железа (рис. 11).

Общим свойством для этих двух катионов можно считать практически невозможный переход в среду в ионной форме. При выходе  $\text{Fe}^{3+}$  из октаэдрических позиций при перекристаллизации в слой типа 1:1 наступает мгновенная гидратация  $\text{Fe}^{3+}$ , образование частиц золя состава  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и кристаллизация гетита. Золь гидроокиси железа активно взаимодействует с поверхностью кристаллов каолинита, необратимо адсорбируясь на них. Наши эксперименты показали, что адсорбированный на совершенных и несовершенных каолинитах золь гидроокиси железа не подвергался десорбции в течение длительного дренажа в экстракторах Сокслета. Циркулирующая через такой каолин вода при  $t=70-80^\circ$  всегда оставалась прозрачной. Инертность циркулирующего в водах кремнезема к железу объяснима с кристаллохимических позиций несоразмерностью катионов железа с двумя структурными группировками кремнекислородных тетраэдров. Для ортогрупп эти катионы относительно велики, для диортогрупп — малы. Это исключает их оптимальное структурное взаимоотношение и исключает возможность компоновки кремнезема с железом в слой без дополнительной энергии на существенное искажение оптимальных при выветривании сеток кремнекислородных тетраэдров.

#### УСТОЙЧИВОСТЬ ТАЛЬКА И ПИРОФИЛЛИТА ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ

Многочисленные наблюдения и специальные исследования [21] показывают, что пиррофиллит и тальк практически не подвергаются действию процессов выветривания. Будучи электрически нейтральными, слои пиррофиллита и талька сближаются до пределов, когда электронные облака наружных кислородных атомов касаются (но не возмущают) друг друга, располагаясь в среднем на минимуме потенциальной энергии межмолекулярного потенциального поля, присущего любым молекулам, и обусловленного электрическими диполями, квадрупольями и т. д.

Сближение слоев обязательно уже тогда, когда расстояние между ними превышает их толщину; но при дальнейшем уменьшении этого расстояния сила притяжения возрастает пропорционально  $r^{-7}$ .

Для отрыва слоев друг от друга на контактной дистанции  $r_0$  (т. е. чтобы увеличить расстояние между слоями от  $r$  до  $r+dr$ ) необходимо произвести работу —  $f(r)dr$ , противодействующую межмолекулярной силе  $f(r)$ , которая по энергии должна приблизительно соответствовать значению

$$E_{\text{отр}} = -2RN\pi R_1^2 \int_{-R}^{+R} f(r) dr,$$

где  $N$  — число внедряющихся молекул с энергией собственных потенциальных полей,  $R$  — эффективный радиус молекулы,  $R_1$  — радиус слоя, идеализированного в форме круга с базисом (001). В момент взаимодействия молекул с краями смежных слоев значение  $E$  становится в  $R/2$  раз меньшим и условия для осуществления необходимой работы оказываются невыполнимыми [27].

По этой причине ни молекулы воды, ни молекулы других соединений не могут внедряться в межслоевое пространство слоев талька и пиррофиллита. Исключается также необходимость в наличии крупных гидратированных катионов или бестелесного водородного иона для компенсации внутрислоевых нестехиометрических замещений. Этим обуславливается предельная устойчивость талька и пиррофиллита в условиях нормальных температур и давлений. В их слоях заключены типичные межмолекулярные взаимодействия в зоне гипергенеза, свойственные взаимной связи молекулярных кристаллов, где ионноковалентные межатомные связи развиты лишь в элементе такого кристалла, с двумерной бесконечностью, параллельно плоскости (001). Нормально к этой плоскости такие связи развиты лишь в пределах отдельного слоя. Межслоевые взаимодействия имеют наиболее ярко выраженный межмолекулярный характер. Подобная ситуация свойственна только слоистым силикатам с нулевым зарядом слоя и в этом их своеобразии среди структурных модификаций других силикатов и алюмосиликатов, как переходных форм от типично ионных кристаллов к молекулярным образованиям.

### СЛОИ ИЗ ЦЕПОЧЕК И ЛЕНТ

В подавляющем большинстве профилей выветривания пироксеновых и амфиболовых пород отчетливо наблюдается замещение кристаллов амфиболов и пироксенов монтмориллонитом [9, 25]. Такого рода замещения встречаются повсеместно и их можно считать правилом. В редких случаях обнаруживаются замещения амфиболов гидрослюдами, смешаннослойными образованиями, но и здесь проявляется то же правило: первой модификацией структуры по лентам является слой типа 2:1.

Фрагменты слоя 2:1 заложены в самой структуре исходных минералов в виде одномерных ее элементов — цепочек или лент. Цепочки (ленты) сочленены посредством общих кислородных атомов, принадлежащих основаниям тетраэдров одной цепочки (ленты) и октаэдрам — соседней.

Крупные катионы располагаются между смежными по базисам тетраэдров цепочками (лентами) вдоль их удлинения, и находятся там в связи с необходимостью компенсировать дефицит в положительных зарядах, возникший при нестехиометрических

замещениях среди тетраэдрических и октаэдрических катионов.

С кислородными атомами, энергетически полностью задолженными в тетраэдрах и октаэдрах, крупные катионы связаны только с помощью остаточного электростатического взаимодействия их с локальными полями избыточных отрицательных зарядов. Это значительно облегчает их диффузию в межленточных пространствах со столь же низкими энергиями активации, как и в слоистых силикатах. Поэтому уход катионов не предполагает каких-либо изменений в общем мотиве лент и их взаимной ориентировке, но, вероятно, создается более благоприятная возможность для их перераспределения относительно друг друга.

Судя по тому, как переходные зоны коры выветривания амфиболита особенно отчетливо сохраняют сложение и текстурные признаки исходных пород, превращение амфиболов в монтмориллонит происходит сразу же в след за уходом катионов из межленточных позиций в среду. Действительно, в свежей породе, лишь слегка затронутой процессами выветривания, под микроскопом легко наблюдается монтмориллонитизация амфибольных зерен как с их периферии, так и по трещинам в центральной части. Этот процесс усиливается постепенно (снизу вверх) и где-то к середине переходной зоны остаются лишь отдельные реликты исходного минерала [20]. Несомненно, что превращение цепочной (ленточной) структуры в слоистую наиболее достоверно связывать с трансформационным переходом, при котором перекристаллизация ограничивается лишь изменением взаимного расположения смежных цепочек (лент).

Ввиду того, что при выветривании образуются только диоктаэдрические слои, а октаэдрические позиции цепочек и лент большей частью заселены двухвалентными катионами по триоктаэдрическому мотиву, смещение смежных лент вдоль оси  $a$  на некоторую часть трансляции касается фрагментов лент или цепочек, имеющих готовую диоктаэдрическую сетку, и из этих перестроенных фрагментов создаются исходные затравки для слоя. Что касается числа трехвалентных катионов, необходимых для заселения октаэдрических позиций, то оно складывается как из октаэдрического  $Al^{3+}$ , так и из  $Fe^{3+}$ , образующегося при окислении  $Fe^{2+}$ , а также перешедшего  $Al_{IV}^{3+}$  в  $Al_{IV}^{3+}$ .

Однако изменение расположения диоктаэдрических фрагментов смежных цепочек (лент) не следует рассматривать как обычное их смещение относительно друг друга. Основной остов структуры, состоящий из параллельных плоских сеток кислородных атомов, такие же, как сетки в слое, сохраняется неизменным, меняются только позиции кремниевого катиона соответственно мотиву распределения этого катиона в затравке и применительно к достраиваемой к ней октаэдрической сетке из трехвалентных катионов.

Здесь также необходимо еще раз подчеркнуть, что и в случае превращений цепочечных (ленточных) структур строго соблюдается отмеченная закономерность: с началом выветривания начинается процесс постепенной аккумуляции алюминия на первом этапе в структурах типа 2 : 1 совместно с  $Fe^{3+}$ , затем без железа в каолините, но обязательно в сопровождении гидроокиси железа, в теснейшей с ней ассоциации, если в структуре исходного минерала содержались хоть небольшое его количество. Слой со структурой типа 2 : 1 является обязательной переходной фазой при значительном недостатке  $Al^{3+}$  и других трехвалентных катионов в минерале-предшественнике. Для слоя с такой структурой этих катионов требуется в два раза меньше, чем для каолинита.

Характерно, что подобного рода направленность замещений амфиболов соблюдается и в экспериментах. Нами был проведен эксперимент с электродиализом актинолита, взятого из амфиболитов южного склона Украинского щита, где представлен классический профиль выветривания с переходной монтмориллонитовой зоной и зоной пестроцветного каолина. В течение четырех суток проведения электродиализа часть кристаллов актинолита перекристаллизовалась в монтмориллонит, о чем свидетельствовали рентгенограммы продуктов электродиализа [26].

В общем непосредственная каолинизация не свойственна породам, состоящим из амфиболов и пироксенов. И хотя в отдельных случаях такие факты могут быть, они связываются с корой выветривания достаточно хорошо рассланцованных исходных пород. При тщательном анализе замещений минералов всегда можно обнаружить следы структуры слоя 2 : 1 по амфиболу или пироксену. Здесь совершенно отчетливо проявляется обильный дренаж рассланцованных пород, приведший к полному исчезновению переходной зоны. Следовательно, монтмориллонитовый слой по цепочкам и лентам является обязательной переходной фазой к каолиниту и другим путем к конечному продукту выветривания ни амфиболы, ни пироксены прийти не могут.

### СЛОИ ПО КАРКАСНЫМ АЛЮМОСИЛИКАТАМ

Каркасные структуры алюмосиликатов при выветривании, как уже отмечалось, превращаются в слоистые структуры наиболее легко и быстро. Огромные толщи каолинов покрывают кристаллические полевошпатовые породы и нефелиновые сиениты.

Каолинизация полевых шпатов отмечается в шлифах кислых и средних пород, едва затронутых процессами выветривания. Подобного рода замещения типичны и для полевых шпатов основных пород, где их количество не преобладает над темноцветными компонентами.

Коры выветривания полевошпатовых пород (по крайней мере на территории Украинского щита) являются каолиновыми, и в них всегда можно наблюдать замещение полевых шпатов непосредственно каолинитом. Переходных зон, состоящих из фаз со слоистой структурой типа 2:1, практически нет, за исключением редких случаев замещения полевых шпатов монтмориллонитом. Так в коре выветривания рапакиви, недавно обнаруженной под карбоновыми отложениями юго-западного района зоны сочленения Донбасса со щитом, выделяется небольшой мощности переходная зона, сложенная белым монтмориллонитом с отчетливыми псевдоморфозами этого минерала по полевым шпатам.

Итак, в отличие от трансформаций рассмотренных исходных структур в слой типа 2:1, каркасная структура алюмосиликата переходит непосредственно в слой типа 1:1, т. е. каолинит или галлуазит. Последний чаще всего образуется по нефелину. Такая направленность превращений не случайна. Она свидетельствует об исключительной важности двух обстоятельств, обуславливающих последовательность образования определенного типа структурной модификации слоя.

Во-первых, образованию слоя типа 2:1 должна предшествовать структура, содержащая готовые фрагменты такого типа с диоктаэдрическим мотивом заселения октаэдрической сетки преимущественно алюминием. В рассмотренных вариантах трансформаций цепочек и лент соблюдается такое условие. Каркасная структура, где нет затравки с элементами слоя 2:1, замещается непосредственно конечным продуктом выветривания — слоем типа 1:1.

Во-вторых, к началу образования слоя 1:1 в структуре предшественника должна быть соответствующая концентрация алюминиевых катионов в любой координации. Действительно, высокие концентрации  $Al^{3+}$  в мусковите (слоистая структура типа 2:1) и полевых шпатах (каркасная структура) приводят непосредственно к кристаллизации из таких структур каолиновых слоев. Недостаточная концентрация сразу же предполагает переходную фазу, роль которой в определенном смысле сводится к накоплению алюминия до пределов, благоприятных для перехода в слой 1:1. Вероятно, таким пределом является стехиометрия  $R_2O_3$  к  $SiO_2$  для слоя типа 2:1 при отсутствии в нем  $Al^{3+}_{IV}$ . Превышение стехиометрии в отсутствие крупных катионов должно служить началом кристаллизации каолинита.

Уже в зоне дезинтеграции профилей выветривания кислых пород обнаруживаются значительные количества каолинита, а на поверхности достаточно хорошо сохранившихся кристаллов полевых шпатов наблюдается скопление каолиновых чешуек. Тщательнейшие исследования поверхностей сколов зерен поле-

вых шпатов, проведенные Ю. А. Русько с помощью электронной микроскопии, однозначно показали наличие гексагональных кристаллов каолинита на сравнительно свежей поверхности минерала-подложки.

Замещение зерен полевого шпата чешуйками каолинита в сущности завершается в зоне дезинтеграции. Так как структурные превращения прошли в твердом состоянии, сохраняется внешний облик кристаллов исходных минералов, но в целом порода становится рыхлой соответственно неуплотненному ансамблю новообразованных кристаллов.

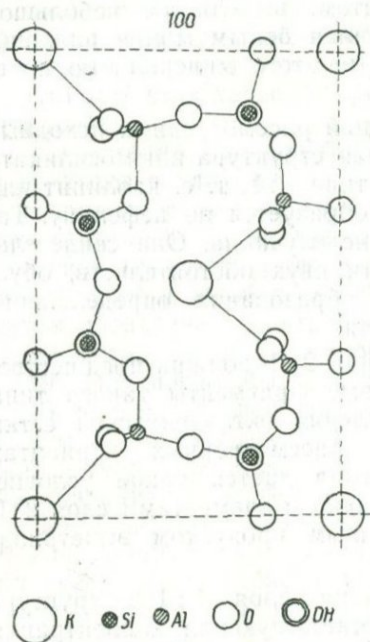


Рис. 12. Расположение атомов в сетке [100] структуры полевого шпата (сетка сечет крупные катионы).

(100), пересекающей крупные катионы (рис. 12). В этой плоскости, кроме крупных катионов, расположены алюминиевые катионы, соединенные общими кислородными атомами с кремниевыми катионами тетраэдров и крупными катионами соседней элементарной ячейки. Совершенно ясно, что (100) — поверхность в сколе кристалла — должна проходить через указанные кислородные атомы и что эти атомы превращены в OH-группы по разорванным связям. Таким образом, эта поверхность в сущности уже подготовлена к формированию наружной гидроксильной сетки каолинитового слоя.

Несмотря на твердофазовое превращение каркасной структуры в слоистую, оно не является трансформационным. Резко изменяется узор кремнекислородных тетраэдров и сам принцип их сочетания: диортогруппы, окружавшие крупные катионы, изменяются в ортогруппы применительно к мелкому  $Al^{IV}$ , которые, изменив координацию с четверной на шестерную, образуют октаэдрическую сетку.

Тщательные наблюдения за зернами полевых шпатов, слегка затронутых выветриванием, показывают, что начало изменений чаще всего связано с плоскостью [100], хотя более совершенная спайность, как принято считать, развита по [010] и [001]. Объяснение этому факту следует из геометрии атомов в плоской сетке

Собственно, октаэдрическая сетка каолинитового слоя следует из расположения алюминиевых катионов тетраэдров каркасной структуры почти без изменения их мотива. Алюминийкислородные тетраэдры перестраиваются легко в алюминийгидроксильные октаэдры сразу же вслед за уходом в среду крупных катионов и гидратации водородным ионом вершин кремнекислородных тетраэдров, соединенных с алюминиевыми тетраэдрами в следующей по глубине сетке.

Для сетки кремнекислородных тетраэдров каолинитового слоя достаточна лишь некоторая переориентировка тетраэдров диортогрупп, расположенных в другой половине по глубине элементарной ячейки и примыкающих к алюминиевым тетраэдрам следующей ячейки. Механизм переориентировки можно себе представить как изменение позиции кремния после внедрения протона в электронную пару кислородного атома, бывшего общей вершиной кремниевого и алюминиевого тетраэдров соседней ячейки. Этот кислородный атом становится гидроксилом алюмокислородного тетраэдра, а кремний занимает соседнюю через треугольное кольцо боковой грани тетраэдра позицию. Вследствие этого создается противоположная ориентировка нового тетраэдра в ансамбле с теми тетраэдрами, которые были до этого обращены к алюминиевым катионам первой сетки (рис. 13).

Так слой за слоем идет формирование каолинитовых пакетов, каждый последующий из которых сочленяется с предыдущим водородными мостиками. Благоприятные условия для образования их создаются близостью  $O(H) - O$  смежных слоев.

Не исключается возможность формирования каолинитовых слоев и на поверхности других структурных плоскостей. Однако химические особенности их поверхности менее благоприятны для каолинитового слоя. Заселение этих сеток преимущественно кремнием предполагает отделение от них излишков молекул  $SiO_2$ , которые в комплексах с крупными катионами выносятся из зоны выветривания.

Превращения полевой шпат — гидрослюда — каолинит и обязательное наличие переходной гидрослюдистой зоны в профиле выветривания кислых пород [47] все реже подтверждаются фактическим материалом благодаря более точным определениям фаз новейшими диагностическими методами. Тем не менее такие схемы все еще применяются в геологической литературе.

Принципиальная возможность образования слюдистого слоя на поверхности кристаллов полевых шпатов детально рассмотрена Девором [68]. Сущность этой проблемы связана со спецификой химизма поверхности плоских сеток (100), (010) и (001) каркасной структуры, допускающего вероятность трансформации цепочек кремне-(алюмо)кислородных тетраэдров в гекса-

гональные кольца слоя с формированием слюды, каолинита или бемита. Важную роль в образовании собственно слюдистого слоя играет упорядоченное Si—Al распределение в поверхностной зоне кристалла. Если такого порядка нет, то преимущественно будут кристаллизоваться каолинитовые слои. Слюдистая затравка образуется путем полимеризации отдельных фрагментов цепочек с распределением Si—Al (оба с четверной

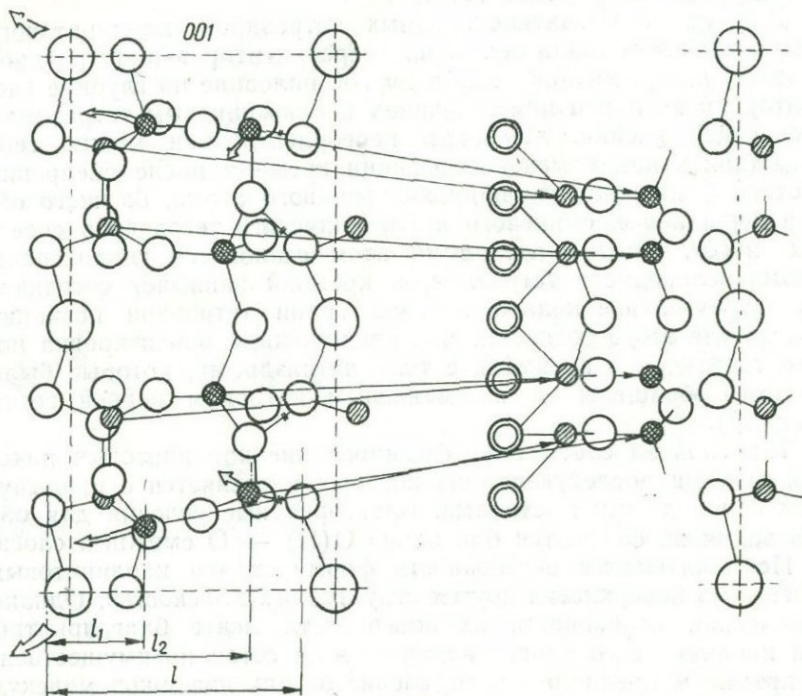


Рис. 13. Схема замещения каркаса полевого шпата слоем каолинита. Условные обозначения те же, что и на рис. 12.

координацией), подобным распределению этих элементов в слюдистой тетраэдрической сетке и при условии захвата этими цепочками калиевого катиона.

Несомненно, что такой механизм кристаллизации в большей степени касается процессов, протекающих в гидротермальных условиях с не меньшим, чем нейтральным рН, когда обмен между катионами фазы и водородными ионами среды практически прекращается, но давления и температуры не соответствуют равновесному состоянию для каркасной структуры. Внешне полевошпатовые породы, замещенные высокодисперсными чешуйками слюды, аналогичны жильным гидротермальным образованиям. Это весьма плотная, массивной структуры, порода с вос-

ковистым блеском, что резко отличает ее от рыхлых, легко рассыпающихся пород коры выветривания.

Синтез слюды в таких случаях предполагает сохранение алюмоокислородных тетраэдров с крупными катионами для поверхностной тетраэдрической сетки и такой же внутренней сетки с сохраняющимися крупными катионами. Другими словами, формированию наружной кремне-(алюмо) кислородной сетки для слюдистого слоя должен сопутствовать процесс дегидроксидизации поверхностной зоны кристалла, что в корне противоречит основному принципу выветривания. Замещение полевого шпата слюдой действительно может происходить интенсивно, но в гидротермальном режиме с повышенными температурой и давлением и некоторой концентрацией катионов калия в среде; если последних нет, то полевого шпата даже в гидротермальных условиях непременно замещается каолинитом и (или) бемитом.

Замещение полевого шпата слюдой широко известно как процесс серицитизации. Его гидротермальная природа ни у кого (за редчайшим исключением) не вызывала и не вызывает сомнений. Также несомненна и гидротермальная природа полного замещения кристаллов полевых шпатов высокодисперсными чешуйками слюды. Эти явления, если они даже касаются выветривания, прямого отношения к нему не имеют. Они достаточно строго ограничены определенными физико-химическими параметрами системы, специфической сущностью физических процессов во взаимодействующей со средой твердой фазе на границе их раздела, рамками геологических событий и времени, соответствующими гидротермальному процессу.

Наличие гидрослюд в коре выветривания кислых пород должно связываться с выветриванием слюд, их постепенной дегградацией и последующим переходом в каолинит. И хотя превращения различных структурных модификаций в каолинит не идентичны друг другу, их объединяет важное свойство выветривания, — практическая нерастворимость и неподвижность в среде. Последнее придает особый оттенок общей направленности превращения каркасной структуры в слой типа 1 : 1 при выветривании — формированию каолинита.

Замещение полевого шпата каолинитом не является единственным процессом. Описано ряд бокситовых месторождений латеритной природы, порообразующий минерал которых (гибсит) образовался как первая фаза при выветривании полевого шпата. Наличие каолинита в такого рода латеритных образованиях объясняется дальнейшей ресилификацией гибсита.

На примере исследований бокситов низовьев р. Конго и кинетики изменения К полевого шпата в буферных растворах при низкой температуре Роланд Волласт показал возможность та-

кого превращения и что эта возможность реализуется при концентрации кремнезема в среде, значительно более низкой, чем равновесная концентрация, рассчитанная для данной реакции при  $t=25^{\circ}\text{C}$ . На диаграмме эта область лежит при низких рН, что соответствует природным условиям, когда материнская порода постоянно промывается водой, выносящей растворенный кремнезем [104].

Кинетику выветривания полевого шпата Р. Волласт определяет механизмом диффузии кремневой кислоты через остаточный слой, состоящий из слабо растворимого тригидрата окиси алюминия [105]. Поверхностный остаточный слой — это по сути рассмотренные выше плоские атомные сетки (100), проходящие через катионы калия, алюминия и кремния в пределах одной элементарной ячейки вдоль оси  $a$ . После ухода крупных катионов в среду через «остаточный слой» (residual layer) алюминиевых катионов катионы кремния диффундируют со скоростью и в количестве, соответствующем концентрации кремнезема на границе раздела фазы и среды.

При недостаточно сильном дренаже, когда концентрация кремнезема в реакционном слое на границе с фазой немногим ниже равновесной, диффундируют только близлежащие к алюминиевой сетке катионы кремния, а из более удаленных кремнекислородных комплексов формируется тетраэдрическая сетка каолинитового слоя, поскольку из диффузионного уравнения

$$\frac{\partial q}{\partial t} = Dn\Omega \frac{C_s - C}{l}$$

количество выделенного кремнезема  $q$  за время  $t$  связано с глубиной диффузии из «остаточного слоя»  $l$  обратно пропорциональной зависимостью.

При интенсивном дренаже с резким уменьшением концентрации  $C$  возрастает  $l$ , что свидетельствует о диффузии в среду кремнезема из более глубоких зон элементарного слоя вплоть до следующей алюминиевой сетки, т. е. глубину периода  $a$  элементарной ячейки. Из остающихся алюминийкислородных тетраэдров слой за слоем формируются алюминийгидроксильные октаэдры гиббсита из-за высокой энергии гидратации алюминия.

Как в первом, так и во втором случае, новообразованный слой сразу отделяется от каркаса вследствие несоразмерности ортогрупп тетраэдров слоя и каркасных диортогрупп. Поэтому сетка крупных катионов полевого шпата оказывается в контакте со средой каждый раз после перестройки поверхностной ячейки. Этим обеспечивается постоянная диффузия из объема поверхностного слоя ионов кремния соответственно концентрации кремнезема в среде.

Процесс ресилификации гиббсита в каолинит, как синтез силиката алюминия из кремнезема, находящегося в растворе на контакте с твердой фазой — гиббситом, хотя и вероятен с позиции термодинамических расчетов [104], однако трудно осуществим в кристаллохимическом отношении. Как уже отмечалось, такому синтезу должен предшествовать процесс дегидроксилизации алюмогидроксильных октаэдров гиббсита для того, чтобы на освободившихся от протонов кислородных атомах в вершинах октаэдров могли конденсироваться кремнекислородные тетраэдры с формированием каолинитового слоя. Такие условия для зоны выветривания, по-видимому, в подавляющем большинстве случаев не выполнимы.

Один из вариантов синтеза каолинита предлагается Р. Волластом [105], как реакция находящегося в растворе на контакте с полевым шпатом кремнезема с аморфным глиноземом при низких значениях рН (~5), при которых  $Al(OH)_3$  достаточно хорошо переходит в раствор. Встреча этих двух компонентов на границе раздела, вероятно, благоприятна для синтеза каолинита. Но в таком случае практически нельзя однозначно объяснить генетическую сторону вопроса о возникновении такого каолинита: заместил ли он полевой шпат путем твердофазового превращения или образовался в результате ресилификации тригидрата окиси алюминия на границе раздела фазы и среды.

Если создадутся условия, при которых сможет осуществиться дегидроксилизация поверхности выветривающегося полевого шпата (естественно, при нормальных температуре и давлении соответственно зоне выветривания), когда возможность конденсации на эту поверхность кремнезема с формированием только тетраэдрической кремнекислородной сетки станет реальной, полевой шпат может быть замещен монтмориллонитом, что иногда и происходит в природе. Особые условия, несомненно, должны быть связаны с ничтожным дренажом и концентрацией кремнезема, превышающей равновесную концентрацию, определяемую уравнениями констант равновесий для реакции перехода Са-полевого шпата (анортита) в каолинит.

Случай с Са-плагиоклазом приводится не случайно, так как в зоне выветривания в основном образуются Са-формы монтмориллонита. Na- и K-формы практически не выявлены в корях выветривания, и переходы щелочных полевых шпатов в монтмориллонит, по-видимому, мало вероятны.

Какими бы ни были варианты объяснений механизма перекристаллизации каркасной структуры и природы фаз, замещающих полевой шпат, наиболее реальным является непосредственное его превращение в конечный продукт «нормального» выветривания — каолинит или особого, латеритного, выветривания — гиббсит без переходных промежуточных фаз. Исходя из основного геохимического условия выветривания (накопления в струк-

туре  $Al^{IV+}$ ) эти фазы становятся лишними, поскольку в структуре исходного минерала концентрация этого катиона достаточно высока.

### МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЛОЕВ ТИПА 2 : 1 В КАОЛИНИТОВЫЕ СЛОИ

Кристаллизации конечного продукта выветривания — каолинита — предшествует, как уже отмечалось, длительный процесс аккумуляции основы его структуры — катионов алюминия. Предполагалось также, что накопление этих катионов осуществляется в процессе трансформаций амфиболов, пироксенов, хлоритов, слюд непосредственно в монтмориллонит, либо через промежуточные фазы типа гидрослюд, гидрохлоритов, вермикулитов. Монтмориллонит мы считаем предшественником каолинита, в котором полностью ликвидированы алюмокислородные тетраэдры, но не реализовано полностью заполнение октаэдрических позиций алюминием в связи с нехваткой его в системе. Этот недостаток восполняется некоторым количеством катионов магния, остающихся в структуре для дозаселения ряда октаэдрических позиций. Они и сохраняют невысокий слоевой заряд, компенсирующийся из обменных позиций главным образом  $Ca^{2+}$ .

Переход слоистой структуры типа 2 : 1 в структуру 1 : 1 уже не является трансформационным. Как в случае с превращением полевого шпата, структуры типа 2 : 1 испытывают основательную перестройку с удалением в среду части кремнезема в виде коллоидных комплексов с обменными катионами. В упрощенном варианте наиболее вероятно предполагать удаление одной кремнекислородной сетки в среду в связи с разрывом связи кислородного атома апикальной вершины кремнекислородного тетраэдра с октаэдрическим катионом, создающим дефицит в положительном заряде. Такая ситуация создается при переходе в среду обменных катионов и с внедрением в слой вместо них водородных ионов [81].

При гидроксидизации вершины тетраэдра, общей с дефектным октаэдром, создается градиент электростатического потенциала в тетраэдре, вследствие которого кремний диффундирует через треугольное кольцо основания тетраэдра в его углубление на другой стороне, обращенной в межслоевое пространство. При этом одна ненасыщенная связь кремния компенсируется гидроксидом. Последний образуется в результате диссоциации молекулы воды, одной из трех на элементарную ячейку, в межслоевой двойной сетке молекул.

Так тетраэдры один за другим изменяют ориентировку, в результате чего в межслоевом промежутке формируется сетка кремнезема, который в комплексе с обменными катионами в коллоидном растворе выносятся из зоны выветривания. Остающиеся

ся слои типа 1 : 1 сближаются с образованием кристаллов каолинита (рис. 14).

Определенным доказательством такого механизма являются эксперименты по кислотной активации монтмориллонита. Нами было показано рентгеновским, химическим анализами, ИК-спектроскопией, что воздействие на монтмориллонит протонов 15%-ной HCl или 25%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приводит к появлению в системе значительного количества аморфного кремнезема, увеличению в структуре алюминия, уменьшению железа, магния. Несомнен-

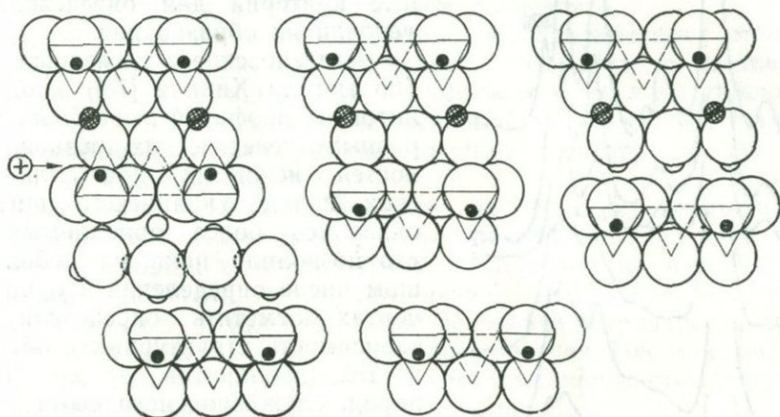


Рис. 14. Схема перестройки слоя типа 2 : 1 в слой 1 : 1.

но, что при этом не было получено какого-либо количества каолинита; вероятно он мог бы появиться после длительной кислотной обработки монтмориллонита, но главное — после длительного старения продуктов активации.

Модель активированной частицы монтмориллонита, использованная нами из работы Хейдинса и др. [77], по-видимому, теперь не приемлема, поскольку предполагает равновероятный выход всех октаэдрических катионов из краевых зон кристаллов. Это не соответствует данным химических анализов, из которых следует избирательное извлечение катионов. Предлагаемое превращение монтмориллонита в каолинит в какой-то мере устраняет это несоответствие и дает более четкое представление о модели активированного кристалла.

### СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАОЛИНИТОВ ИЗ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Каолиниты при идентичном химическом составе обладают индивидуальными структурными особенностями с широким диапазоном значений степени совершенства структуры—

от весьма совершенной до несовершенной. Одна из первых попыток связать степень совершенства структуры каолинита с его генетической характеристикой [7] привела к весьма осторожным прогнозам относительно возможности существования такой зависимости. Предполагалось, что есть тенденция к сохранению структурой генетических признаков и что дальнейшими исследованиями (с развитием более глубоких представлений об особенностях строения каолинитов) могут быть выяснены дополнительные критерии для определения условий их образования.

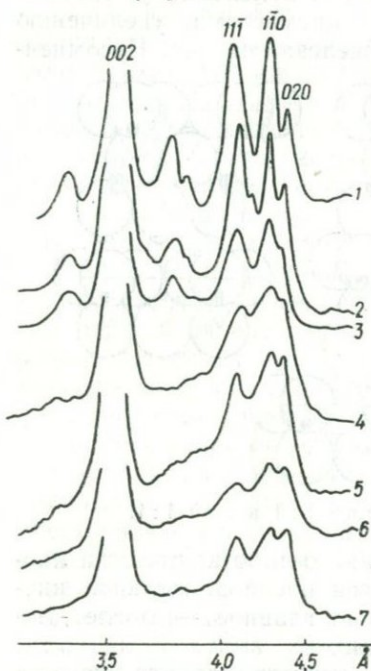


Рис. 15. Дифракционные картины каолинитов из коры выветривания различных кристаллических пород:

1—3 — гранита ( $K=1,4$ ; 1,2; 0,8), 4 — амфиболита ( $K=0,6$ ), 5 — лабрадора ( $K=0,4$ ), 6 — габбро ( $K=0,35$ ), 7 — габбро-монцитита ( $K=0,35$ ).

Рентгеновские исследования (по методу Хинкли [78]) каолинитов из профилей выветривания разных генетических разновидностей исходных кристаллических пород Украинского щита оказались более приемлемыми, что позволило пока на небольшом числе определений в общих чертах отметить определенную зависимость структурных особенностей каолинитов от состава пород, служивших исходными для толщ каолинов.

Замечено, что каолиниты с наибольшим совершенством структуры составляют каолиновые зоны выветривания кислых пород — гранитов, магматитов, гнейсов. Количественно степень совершенства оценена (значение  $K$ ) в пределах 1,4—0,7 относительных единиц. Наименее совершенными оказались каолиниты из кор выветривания средних и основных пород — лабрадоритов, габбро, анортозитов, амфиболитов. Значение степени совершенства ( $K$ ) структуры каолинитов, образовавшихся по таким породам, лежит в пределах 0,8—0,3 отн. ед. (рис. 15).

Широкие пределы значений  $K$ , как показали наблюдения, в какой-то мере связаны с количественным содержанием в исходной породе темноцветных компонентов. Чем их больше, тем менее совершенным образуется по таким породам каолинит. В ряде случаев каолинит, образовавшийся при выветривании

амфиболита, имеет сравнительно высокое совершенство структуры с  $K$  порядка 1,1—1,2 отн. ед. На проверку оказывается, что в составе исходной породы находилось повышенное количество плагиоклазов, которые уже в низах переходной зоны полностью были замещены кристаллами совершенного каолинита. Замечено также, что чем ближе плагиоклаз к основному составу, тем менее совершенным образуется по нему каолинит. И уже совершенно определенно по нефелиновым сиенитам образуются каолины, состоящие из весьма несовершенного каолинита или галлуазита, часто с преобладанием последнего.

Если какую-то часть из причин, обуславливающих степень совершенства структуры каолинита, связывать с наличием в межслоевых позициях так называемых кристаллизационных молекул воды [38], становится очевидной зависимость структурной особенности рождающегося каолинита от природы его минерала-предшественника.

Поскольку структура каолинита не допускает возможности внедрения молекул воды в межслоевое пространство даже при соответствующем принудительном воздействии на нее [33], естественно полагать, что кристаллизационные молекулы могли разместиться в углублениях колец оснований тетраэдров поверхности слоя до или в момент его формирования. Несомненно, что эти молекулы должны были быть неотъемлемой частью структуры минерала, предшествовавшего каолиниту.

В какой-то мере наши экспериментальные исследования природы воды в слоистых силикатах [35] подтверждают наличие таких молекул именно в  $\text{Ca}^{2+}$ -форме монтмориллонита в отличие от форм с одновалентными катионами. Поскольку переходные зоны многих профилей выветривания основных пород сложены большим или меньшим количеством Са-монтмориллонита, становится понятным, почему в каолините, заместившем такой монтмориллонит, оказывается в межслоевых позициях какое-то количество кристаллизационных молекул воды.

Величина  $K$ , получаемая аналитическим путем для сравнительно большой навески образца, несомненно является статистически усредненной по большому числу частных значений. Поэтому она может служить лишь мерой тенденции к оценке преимущественного числа кристаллов каолинита с соответствующим значением совершенства применительно к минеральному составу как исходной породы, так и переходной зоны.

Проверка вероятности изменения совершенства структуры каолинита по разрезу профиля выветривания не показала заметных закономерностей. Это указывает на относительную стабильность степени совершенства, приобретенной при образовании. Иначе говоря, основные агенты выветривания существенно не влияют на структурные особенности сформированного каолинитового слоя.

Экспериментальным путем изменить степень совершенства удалось лишь при жестких условиях механической обработки каолинита или воздействия на него органических веществ [16, 54]. Так, при механическом истирании ряда совершенных каолинитов степень совершенства быстро и заметно снижается до пределов 0,6—0,5 отн. ед. с сохранением размеров кристаллов и общей площади поверхности, определяемой по адсорбции азота. Дальнейшее по времени истирание сопровождается уже незначительным и медленным уменьшением  $K$ , но резким повышением площади поверхности (рис. 16). Электронномикроскопические наблюдения показывают, что увеличение площади поверхности связано не только с диспергацией кристаллов, но и образованием аморфной фазы в виде глобул.

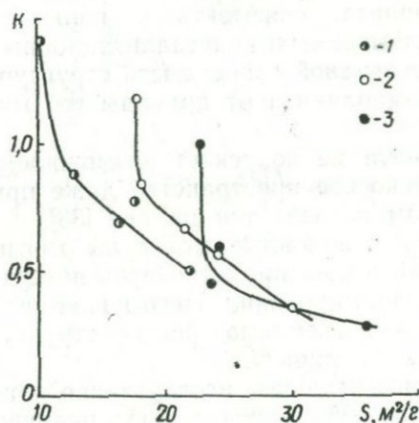


Рис. 16. Изменение степени совершенства и площади поверхности каолинита в зависимости от длительности его истирания:

1 —  $K=1,45$ ; 2 —  $K=1,2$ ; 3 —  $K=1,0$ .

воды занимают ряд углублений псевдогексагональных колец оснований тетраэдров и остаются там как неотъемлемая принадлежность слоев, создавая в них локальные искажения и снижая тем самым степень совершенства. В сущности этими экспериментами мы еще раз подтверждаем связь природы несовершенства с наличием молекул воды в межслоевых позициях несовершенных каолинитов.

Данные экспериментов позволяют также судить об эволюции структуры каолинита в процессе его транспортировки в морской бассейн и последующего осаждения. Ряд вторичных каолинов является подтверждением этому.

В новоселицком каолине [23], содержащем некоторое количество гиббсита и тонко рассеянного высокодисперсного органического вещества, каолинит с  $K=1,0—0,9$  отличается от каолинита источника сноса — коры выветривания гранитов и мигма-

титов, окружающих месторождение. В первичном каолине каолинит имеет совершенную структуру с  $K=1,4-1,3$ .

Подобного рода примеров со вторичными каолинами можно привести много. Во всех случаях, даже если в каолине нет органических веществ, степень совершенства структуры его довольно низка, что свидетельствует об усиленной механической обработке кристаллов в процессе их переноса. Вероятно, при

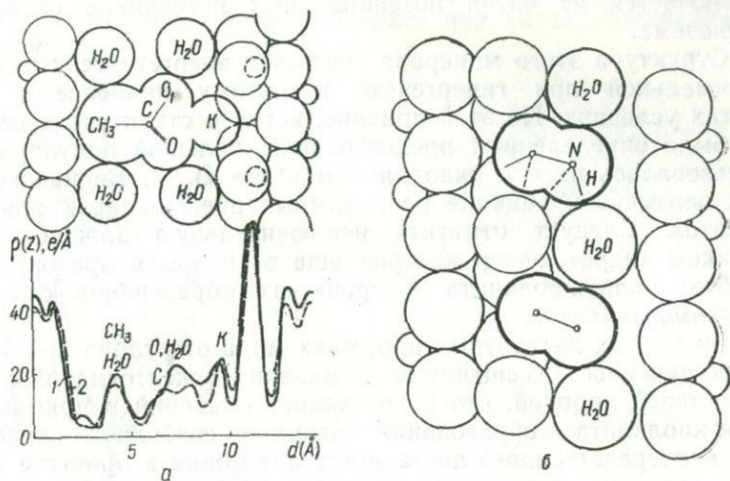


Рис. 17. Одномерный синтез электронной плотности и расположение молекул ацетата калия (а) и гидразина (б) в межслоевом пространстве каолинита.

Плотность: 1 — экспериментальная, 2 — расчетная.

известном источнике сноса можно приблизительно судить об интенсивности обработки в связи с характером транспортировки, продолжительностью, расстоянием переноса и т. д. Другими словами, структурные особенности каолинита и природа несовершенства структуры содержат в себе обширную информацию о геологической обстановке и условиях «жизни» кристаллов каолинита с момента его образования до захоронения в осадке. Важность этой информации после соответствующих поисков закономерностей трудно переоценить.

### УСТОЙЧИВОСТЬ КАОЛИНИТА ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ

Образованием каолинитового слоя завершается процесс превращения разнообразных структурных модификаций при выветривании. В структуре слоя тетраэдрические и октаэдрические позиции заселены только кремнием и алюминием в соответствии с оптимальной соразмерностью «катион — анион»,

т. е. осуществлен геохимический принцип выветривания: структура силиката отдистиллирована от всех катионов, кроме алюминия и эквивалентной ему части кремния. Этот минерал многие исследователи считают конечным продуктом выветривания, наиболее устойчивым в гипергенных условиях и потому не подвергающимся каким-либо воздействиям агентов среды, в которой он пребывает; иначе говоря, каолинит довольно часто исключается из числа потенциальных источников свободного глинозема.

Структура этого минерала считается энергетически наиболее оптимальной при гипергенезе и потому наиболее выгодна в этих условиях. По этой причине, когда о структуре каолинита не было определенных представлений, большой популярностью пользовалась идея о «каолиновом ядре» В. И. Вернадского [6] как неизменной единице во взаимных превращениях алюмосиликатов. Следует отметить исключительную важность идеи о таком «ядре», автор которой еще в то время предопределил особую роль каолинита в процессах образования силикатов и алюмосиликатов.

Во многих латеритных профилях мира отчетливо наблюдается постепенное замещение зоны каолина бокситовидной, а затем бокситовой породой, что не оставляет сомнений в прямом участии каолинита в образовании минералов свободного глинозема, как непосредственного поставщика алюминия в процессе бокситообразования. Рассмотрим возможность быть таковым каолинита, как конечного продукта выветривания.

Генетическая взаимосвязь каолинита с гиббситом (бемитом) не вызывает особых сомнений, хотя последовательность замещения одного минерала другим является предметом обширной дискуссии, четко определившей две противоположные точки зрения. Согласно одной из них, образование минералов свободного глинозема происходит за счет дальнейшего разрушения каолинита в определенных условиях; другая предполагает кристаллизацию каолинита по минералам свободного глинозема, которые до этого непосредственно заместили исходные минералы (ресилификация). Было бы неправильным отдавать явное предпочтение одной из альтернатив. Судя по многочисленному фактическому материалу, касающемуся описанию разнообразных латеритных профилей, с достаточной достоверностью доказывается как одна, так и другая направленность в образовании минералов свободного глинозема. Более важным с нашей точки зрения является вопрос об условиях, в которых проходит превращение каолинита в гидроксид алюминия, поскольку наиболее высокая устойчивость этого минерала при выветривании является бесспорной.

В подавляющем большинстве случаев латеритные профили с большими или меньшими количествами минералов свободного

глинозема развиваются по основным породам или их аналогам. Известны бокситовые образования по нефелиновым сиенитам и подобным им породам. Как в том, так и в другом случае каолиниты, образующиеся по таким породам, обладают несовершенной структурой. Как правило, по каолинам коры выветривания кислых пород заметных скоплений минералов свободного глинозема не образуется даже в непосредственной близости от латеритных бокситов, образовавшихся при выветривании основных пород.

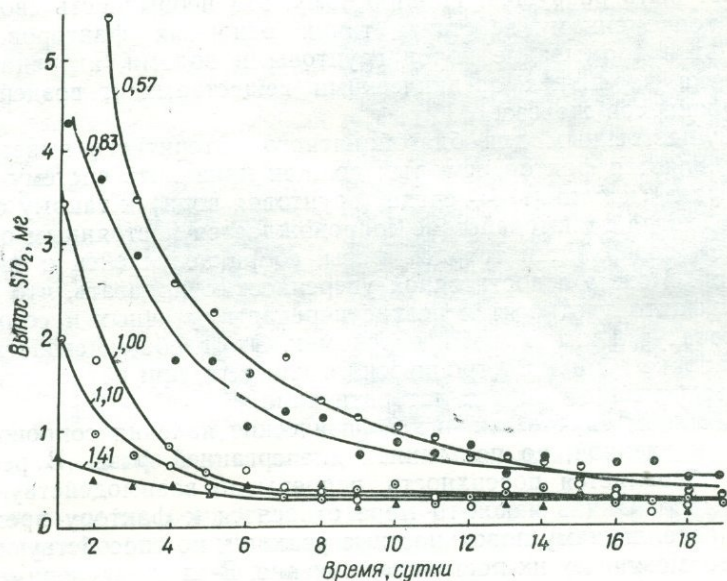


Рис. 18. Зависимость количества извлеченного кремнезема от степени совершенства структуры каолинита.

Становится очевидным, что латеритному выветриванию, т. е. разрушению с выносом кремнезема, подвергаются лишь такие каолиниты, структура которых обладает наибольшим несовершенством и, в частности, наиболее ослабленными межслоевыми связями, что способствует более активному взаимодействию поверхности структуры с особой средой, где такие каолиниты подвергаются разрушению.

Экспериментальные исследования устойчивости каолинита к действию агрессивных сред (слабые растворы неорганических кислот, органические вещества, электролиз и диализ и т. д.) [44, 15] полностью подтверждают тенденцию несовершенного каолинита к интенсивному разложению и совершенного остаться неизменным (рис. 18). Количество извлекаемого кремнезема при этих обработках из несовершенного каолинита в 20—30 раз

превышает количество, извлекаемое из совершенного каолинита. Значение последнего ничтожно, что подтверждает предельную устойчивость каолинита с совершенной структурой.

Какой должна быть среда, чтобы способствовать разложению каолинита, мы до сих пор еще четко не представляем. Многочисленные сводки полевых наблюдений и экспериментов крайне разноречивы [4, 34, 52, 91 и др.], но эти данные одинаково свидетельствуют о необычности обстановки, в которой каолинит может быть разрушен. По-видимому, эта необычность сводится к одновременному действию таких основных факторов, как обильное промывание пород грунтовыми водами, активная обработка каолинита органическими веществами и воздействие гидроокислов железа.

Существенным для благоприятного латеритного выветривания является фактор, который должен приводить систему твердая фаза (каолинит) — среда (грунтовая вода) к такому состоянию, когда взаимодействие сопровождается постоянным обновлением поверхности твердой фазы, соприкасающейся с жидкой средой. Можно с достаточной уверенностью полагать, что к такому фактору относятся резкие перепады суточных и сезонных температур и интенсивный водообмен. Это в общем свойственно обстановке гумидного тропического климата, при котором и протекает успешно процесс латеритизации.

В общем случае эти чисто физические явления сопровождаются медленной, но постоянной диспергацией фазы. В результате обновляется поверхность, непрерывно взаимодействующая со средой. Они в какой-то мере относятся к фактору времени, не определяющему поверхностные реакции, но способствующему или тормозящему их постоянное течение. В своих экспериментах мы пытались моделировать этот фактор времени ультразвуковыми колебаниями, энергия которых (частота и плотность) подбиралась таким образом, чтобы они не вызвали чисто химической активности взаимодействия фазы и среды, но своими кавитационными взрывами обновляли поверхность фазы для взаимодействия со средой. Результаты обработок каолинитов в специальном ультразвуковом диализаторе показывают, что эта модель выбрана успешно и что в экспериментальных исследованиях она может характеризовать одну из сторон фактора времени.

Органическое вещество в этих условиях играет также существенную роль. С одной стороны, оно постоянно способствует увеличению структурной неупорядоченности каолинита в результате адсорбции — десорбции совместно с молекулами воды, как было показано в предыдущем разделе, и тем самым создает предпосылки для усиленной пептизации слоев. С другой стороны, органическое вещество является хорошим комплексобразова-

телом по отношению к алюминию, успешно связывает его в хелатные комплексы, полностью лишает подвижности [14].

Роль гидроокислов железа остается неясной. Тем не менее в экспериментальных исследованиях четко проявляются их высокая активность относительно поверхности каолинита. Как уже отмечалось, адсорбция частиц золя гидроокиси железа необратима. Учитывая, что их заряд является положительным, а одна из базопинакоидных граней каолинита имеет явно выраженный отрицательный заряд, при взаимодействии  $FeOOH$  с кислород-

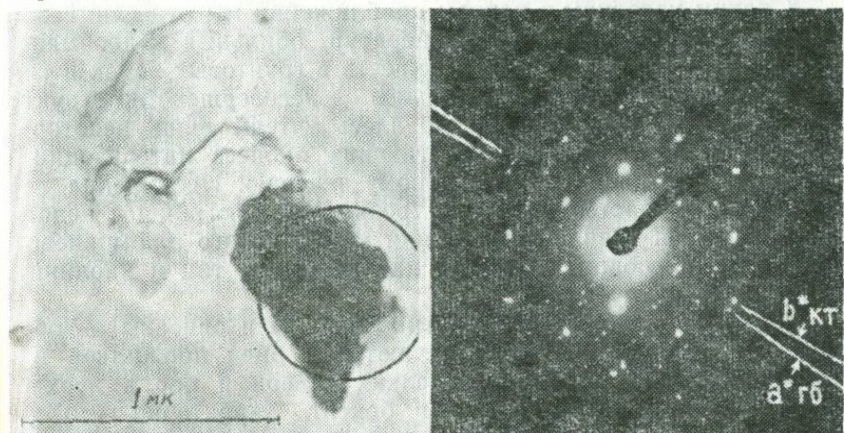


Рис. 19. Микродифракционные картины сростков каолинита и гиббсита.

ной поверхностью слоя к чисто адсорбционным связям добавляется энергия электростатических сил. Можно поэтому предположить, что относительно повышенная энергия взаимодействия позволяет частицам гидроокиси железа «расклинивать» сетки кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров. Кремнезем, освободившись от связи с алюминием, легко переходит в раствор, а гидроокись алюминия постепенно накапливается, замещая кристалл каолинита с сохранением ориентировки и мотива прежних октаэдрических сеток. Изученные Н. П. Мовчаном [45] микродифракционные картины сростков каолинита с гиббситом показывают довольно строгое совпадение кристаллографических направлений слоев этих минералов, что полностью исключает вероятность независимой конденсации гидроокиси алюминия на подложке (поверхности каолинита) с последующей кристаллизацией в гиббсит (рис. 19).

Эти исследования показали однозначно теснейшую генетическую связь каолинита с минералами свободного глинозема. Замещение каолинита названными минералами в зоне пестроцветного каолина идет постепенно снизу вверх с завершением в верхней части в виде бокситового образования.

Таким образом, можно не сомневаться в том, что каолинит являлся надежным и потенциальным источником свободного глинозема для большинства месторождений бокситов. Однако освободиться от кремнезема каолинитового слоя алюминий может далеко не всегда и для этого необходимы, как мы полагаем, ряд условий, которые определяют возможность латеритного выветривания — явления локального характера и глубоко специфического по сравнению с глобальными общими процессами выветривания.

К таким условиям в первом приближении мы отнесли: сезонные и суточные перепады температур, обильный водообмен в породе, наличие органических веществ в грунтовых водах и гидроокислов железа, но самое главное — несовершенство структуры каолинита. Несомненно, что здесь учтены лишь некоторые из многих факторов, предполагающих процесс латеризации и благоприятствующих его успешному течению. Несомненна также некоторая растворимость гидроокислов алюминия с недалекой миграцией в виде чистого или комплексного алюминиевого иона с последующим синтезом как гиббсита, так и каолинита или (чаще) галлуазита.

Подобного рода генерации гиббсита были описаны автором [22], они довольно часто встречаются в виде прожилков или новообразований на стенках мелких каверн и пор в верхней части каолина, переходящего в боксит. Характерно, что эти вторичные образования имеют совершенно белый цвет, а вмещающая порода бывает обычной бурой. Ясно, что раствор образовался после кристаллизации гидроокиси железа в гетит и что переместился он на небольшое расстояние, судя по обилию гиббсита, каолинита и гетита в общей массе породы.

Не вызывающая сомнений важная роль органических веществ в процессе разложения каолинита далеко неясна в составе основных органических агентов разложения и механизме их действия на структуру слоя. Экспериментальные поиски, по-видимому, обречены на неоднозначность результатов, так как состав древних органических соединений, приведших к деструкции каолинита, может и должен в корне отличаться от современных природных и синтетических, используемых в опытах. Поэтому качество выбранного реагента, вероятно, не может иметь принципиального значения, но чрезвычайно важно, чтобы этот реагент был предельно низкомолекулярным и имел высокую активность во взаимодействии с поверхностью силиката, чтобы привести к отрыву кремнекислородного радикала от алюминия с извлечением первого из системы.

Некоторые соображения не позволяют согласиться с рядом утверждений относительно того, что основным источником свободного глинозема являются темноцветные компоненты пород [49]. Не возвращаясь к изложенным идеям механизма выветрива-

ния, следует учесть путем несложных расчетов, какой массе химических элементов темноцветного минерала следует покинуть *alma mater*, чтобы оставить на месте только гидроокись алюминия, если в составе этих минералов количество алюминия колеблется в пределах первого десятка процентов. Вряд ли при такой ситуации может сохраниться текстура исходных минералов и породы в целом после ухода в среду всех элементов, кроме материнской гидроокиси алюминия, и даже последующей добавки к нему глинозема, принесенного в растворе. Не будет сохранена основная черта латерита, исчезнут даже общие контуры исходной породы. Учитывая практическую неподвижность алюминия в зоне выветривания, можно вывести из категории потенциальных источников глинозема темноцветные минералы.

Условия, при которых возможно непосредственное замещение полевых шпатов гиббситом, рассматривались в одном из предыдущих разделов. Такой переход — явление вполне реальное вследствие высокого содержания в структуре исходного минерала алюминия, хотя и в данном случае специально оговаривалась необходимость соблюдения предельно низкой концентрации извлекающегося из структуры кремнезема близ границы раздела твердой фазы и среды, что выполнимо только при исключительно интенсивном водообмене в зоне выветривания.

На основании приведенной характеристики обстоятельств, определяющих возможность образования минералов свободного глинозема при латеризации, можно считать каолинит конечным продуктом выветривания, завершающим все преобразования алюмосиликатов в условиях нормальных температур и давлений при гипергенезе. Латеритный процесс, освобождающий алюминий от кремнезема с формированием гиббсита и (реже) бемита, следует рассматривать как исключительный, осуществимый лишь в особого рода условиях, которые в общих чертах представляются с большей или меньшей достоверностью и остаются предметом настоящих и будущих исследований. По этой причине латеритное выветривание помещено в нашей схеме (см. рис. 1) отдельной ветвью, чему должно придаваться существенное значение при характеристике и определении зональности профилей выветривания.

\* \* \*

В. Д. Келлер [79] охарактеризовал выветривание как высокого класса очистку пород от петрологического «мусора». Действительно, на всех профилях выветривания (снизу вверх) можно отчетливо наблюдать этот процесс дистилляции структур алюмосиликатов и силикатов от всех катионов, кроме  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  и  $H^+$  и стремление последних укладываться в слой типа 1:1. История структурных превращений при выветривании достаточно

доходчива, так как в сохранности текстурных признаков исходных материнских пород удается почерпнуть сведения как о природе условий превращения минералов, так и представить себе механизм этих превращений.

Способность алюминия в широких пределах концентраций водородных ионов оставаться неподвижным, его сродство с кремнеземом вследствие идеальной соразмерности с ребрами Si-тетраэдров, являются основной предпосылкой к твердофазовым превращениям структур при выветривании, а само «нормальное» выветривание можно отнести к процессу аккумуляции алюминия в его собственном силикате. Латеритный процесс образования охр является результатом аномального выветривания, когда алюминий, а в его отсутствие железо, лишаются минимальных эквивалентов кремнезема, который замещается избыточным числом водородных ионов в виде гидроксильных групп.

Формирование каолинового слоя по другим модификациям структур алюмосиликатов и силикатов является процессом воздействия водородных ионов среды на твердую фазу при нормальных температуре и давлении, с постоянным сдвигом равновесия системы в сторону пониженных значений рН в среде. Этот отчетливый процесс гидратации катионов и анионов наружных зон кристаллов — явление неизбежное вследствие нарушения электростатической равновесности зарядов. Основным и решающим следствием этого процесса является перестройка дефектного тетраэдра с алюминием в нормальный алюмогидроксильный октаэдр, который становится затравкой слоистого новообразования, элементом его октаэдрической сетки и основой будущей структуры. Наружная сетка, контактирующая со средой, обязательно должна быть гидроксильной, а внутренняя к фазе — кислородной, менее затронутой гидратацией.

Дисперсионная среда, постоянно дренирующая выветривающиеся породы, является наиболее эффективным агентом структурных превращений твердой дисперсной фазы, создающим на границе их раздела разность в концентрациях катионов, составляющих структуру фазы. Высокий градиент концентраций неизбежно вызывает диффузионный поток катионов из поверхностных зон кристаллов в среду.

Постоянство и интенсивность потока зависит от интенсивности и продолжительности дренажа пород грунтовыми водами, с одной стороны, и особенностями строения твердой фазы, обеспечивающими постоянное обновление ее поверхности со средой, с другой.

Диффузионным механизмом можно с наибольшей полнотой показать процесс структурных превращений, так как кинетика других механизмов предполагает полную диссоциацию твердой фазы на ионы или их комплексы с последующим синтезом из части фазы новообразованных форм, что мы считаем в боль-

шинстве случаев явлением нереальным. При селективной диффузии элементов структуры в соответствии с состоянием среды осуществляется твердофазное превращение в названных вариантах.

Рассмотренные кристаллохимические и некоторые физико-химические аспекты превращений минералов при выветривании далеки от универсальных. Не рассмотрены проблемы структурных превращений минералов при выветривании ультраосновных пород, в частности образование и превращение триоктаэдрического слоя типа 1:1 (серпентиновые минералы), образование триоктаэдрического слоя при выветривании вообще [8], что остается довольно неясным еще с минералогических и генетических позиций. Много неясного остается в изучении условий аридных превращений минералов, условий действия низких температур и т. д.

Тем не менее рассмотрение идеи трансформаций в структурных превращениях минералов при выветривании, как и при других геологических процессах, становится неизбежным и несомненно привлекает к себе все более широкий круг исследователей.

### Глава III

## ПРЕВРАЩЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ ДИАГЕНЕЗЕ И КАТАГЕНЕЗЕ

Название главы условно. Мы далеки от мысли слишком строго придерживаться той или иной терминологии, отражающей больше условия развития породы в целом, в комплексе факторов, чем отдельные процессы превращений и синтеза минералов, в узком смысле относящиеся к частной проблеме литогенеза. Терминами «диагенез» и «катагенез» автор не отрицает преимуществ термина «эпигенез» [18], это только дань традиции [39].

Можно предположить, что независимо от специфики условий, в которые попадает слоистый силикат с континента, ему предстоит пережить вторую стадию развития. При этом он подчиняется вначале более общему правилу, чем частным особенностям среды пребывания, а именно новым физико-химическим условиям и как следствие — новому состоянию системы, которое является для него далеко неравновесным и служит началом основательного преобразования. Согласно этому правилу, любая из твердых фаз, попадающих в данную обстановку, будет стремиться к равновесности со средой. Это достигается во времени и пространстве уже в зависимости от специфических условий среды и особенностей состава и строения твердой минеральной фазы. Последнее обстоятельство важно не только в характере реальной кристаллической структуры, но и в своеобразии кристаллических форм, что накладывает весьма существенный отпечаток на формирование субмикроскопической и агрегатной структуры вначале осадка, а затем породы.

Несмотря на сложность проблемы, связанной с разнообразием факторов, воздействующих на минеральные частицы, уже сейчас можно видеть общие черты направленности превращений слоистых силикатов в осадке, где их эволюция наиболее вероятна в порядке, обратном выветриванию, как это видно из нижней половины нашей схемы (см. рис. 1).

В необычную (неравновесную) обстановку слоистые силикаты попадают сразу же, покидая субстрат континента. Уже в процессе транспортировки речными потоками с суши в бассейн седиментации минералы испытывают ряд воздействий, большей частью механического характера, которые заметно изменяют их форму, размеры, химическую конституцию поверхности кристаллов и особенно их межслоевые пространства, а также упорядоченность структуры слоя.

Океанический (обширный морской) бассейн, как место аккумуляции взвешенного твердого минерального и органического вещества, а также растворенных ионов и их комплексов, что постоянно приносятся речными потоками, характеризуется весьма важной особенностью — стабильным состоянием системы на протяжении многих миллионов лет. Избыток поступающей в растворе субстанции вызывает выпадение в осадок из океанической среды адекватного ее количества в формах, соответствующих привносимым с континента структурным модификациям, равновесным со средним составом океанической воды.

Исследования химического масс-баланса между реками и океанами [85] показывают незыблемость правила стабильности и достаточно высокую устойчивость в океаническом бассейне до захоронения в осадок слоистых силикатов со структурой типа 2 : 1, содержащих в своем составе некоторое количество  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Ф. Маккензи и Р. Гаррелс четко определяют механизм вовлечения избытка в систему отмеченных растворенных катионов и  $SiO_2$ , как синтез определенных слоистых силикатов типа 2 : 1. Этот синтез идет [85] путем трансформационной реакции привносимого в суспензии по многочисленным геологическим наблюдениям и экспериментальным исследованиям от 1 до 10% [88] аморфного силиката алюминия, близкого к каолиниту состава, с соответствующим щелочным или щелочноземельным катионом, бикарбонатом и растворенным кремнеземом. Обычный синтез только из растворенных компонентов по реакции: щелочной (щелочноземельный) катион +  $SiO_2$  +  $HCO_3^-$  = катион — OH — силикат +  $CO_2$  практически неосуществим, поэтому в современном или древнем осадке подобного рода силикат — явление исключительно эпизодическое.

Таким образом, приносимые с континента во взвесах гидрослюды, хлориты, вермикулит, монтмориллониты в принципе осаждаются, не претерпевая существенных изменений. Есть лишь свидетельства трансформации монтмориллонита в гидрослюду или хлорит [76]. Что касается гидрослюд и хлоритов, то их неизменность на пути от источника сноса до осадка считается бесспорной.

Трансформационный синтез новообразований из аморфного

силиката алюминия и растворенных компонентов, содержащих в своем составе кремнезем, подразумевает образование таких же форм, как и привносимые во взвешенном состоянии модификации слоев типа 2:1 (гидрослюды, хлорита, монтмориллонита) в количестве не большем, чем 10% общей массы оседающих частиц слоистых силикатов. Другими словами, предполагается трансформация предельно деградированного каолинита в указанные формы, что является вполне естественным процессом, подтверждающимся многими экспериментами. Действительно соотношением  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $SiO_2$  в синтезированных таким путем глинистых минералах приблизительно адекватно таковому в глинистых сланцах, что подтверждает реальность показанного механизма сохранения стабильности океанической системы путем синтеза новообразований на каолинитовой затравке.

Исходя из отсутствия в структуре щелочных и (или) щелочноземельных катионов и избытка водородных ионов, неравновесной фазой считается каолинит. Его предельно деградированная модификация незамедлительно превращается в слои типа 2:1, соприкасаясь с океанической водой. Вместе с тем во многих древних глинистых сланцах, протерпевших достаточно интенсивную диагенетическую переработку, в молодых и современных морских осадках каолинит не является подчиненным минералом, не будучи также аутигенным в неравновесных для него условиях.

С другой стороны, процесс «аградации» каолинита, сопровождающийся замещением его гидрослюдой или хлоритом, считается одним из наиболее распространенных в условиях диагенеза [43].

Только вследствие этого процесса подавляющее большинство глин и глинистых сланцев состоит из гидрослюд, а ассоциация каолинита с гидрослюдой с преобладанием последней является едва ли не основной. Ни в какой из кор выветривания не образуются такие огромные количества гидрослюд, чтобы быть переотложенными в морские осадки.

Несомненно, что сохранность или полное превращение каолинита не могут быть исчерпывающе объяснены только скоростью его осаждения и снижения рН в изолированном от морской воды осадке вследствие биологической деятельности [55].

Причины странных количественных соотношений слоистых силикатов в осадочных породах, вероятно, следует искать в структурных особенностях неравновесной в морской воде фазы — каолинита, в его адсорбционной способности и в специфике осадка с точки зрения его свойств, как конденсированной дисперсной системы с определенной пространственной вязью коллоидных частиц на определенном этапе развития осадка.

В отличие от свободных сорбционных взаимодействий поверхности частицы минерала с ионами разбавленного электро-

лита морского бассейна на пути от источника сноса до осаждения в уплотняющемся осадке свободный обмен ионами резко ограничен. Существенное значение приобретают диффузионные процессы, которые, как и при выветривании, определяют смысл твердофазовых преобразований минералов, сохраняющих первозданные текстурные признаки диагенетически переработанной породы.

### ОСОБЕННОСТИ ДИФфуЗИОННЫХ МЕХАНИЗМОВ ПРИ ДИАГЕНЕЗЕ И КАТАГЕНЕЗЕ

В свежем осадке частица минерала имеет поверхность с достаточно выравненной концентрацией ионов относительно среды морского бассейна, имея в адсорбционной фазе количество ионов, соответствующее площади поверхности, а также характеру распределения активных адсорбционных центров. Для слоистых силикатов последнее обстоятельство является весьма существенным, так как с ним связывается специфика распределения ионов по поверхности [28].

Если в условиях выветривания в результате высокой подвижности дисперсионной среды относительно неподвижной фазы создается постоянный высокий градиент концентраций элементов между поверхностной зоной кристаллов и прилегающей к ней зоной среды, в условиях осадка этот градиент не является постоянным, значительно менее выражен и имеет обратный знак. Большое значение приобретает градиент концентраций отдельных адсорбированных ионов в двумерном пространстве вдоль поверхности осажденных частиц.

В первом случае, при выветривании градиент концентраций по фронту поверхности частиц имел весьма подчиненное значение, если вообще был значим; основной механизм выветривания, как мы уже говорили, определяется постоянной и высокой разностью концентраций подвижных элементов и их комплексов между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Это вызывало поверхностную объемную диффузию элементов из фазы в среду, глубина которой зависела от концентрации соответствующего элемента или его комплекса (относительно которого рассматривался механизм диффузии) на границе раздела фазы и среды.

Несомненно, что и в осадке существует подобный градиент концентраций подвижных элементов между фазой и средой. Однако смысл его становится совершенно иным ввиду практической неподвижности среды относительно фазы и механизм выравнивания этих концентраций подчиняется первому закону Фика для стационарных условий.

В первый период формирования осадок, состоящий из чешуек слоистых силикатов, представляет собой отчетливо выра-

женную дисперсную систему. Дисперсная фаза последней образует коагуляционную пространственную структуру из уложенных параллельно базисной плоскости (001) пластинок, сообщающихся друг с другом посредством сольватных оболочек.

Несмотря на общую выравненность концентраций на поверхности частиц, частные явления взаимодействий каждой из чешуек со средой создают дополнительный поверхностный градиент, что вызывает двумерную диффузию ионов по поверхности осажденных чешуек, коэффициент которой  $D_s$  находится в обратно пропорциональной зависимости (по Я. И. Френкелю [57]) от времени пребывания диффундирующей частицы (иона) в адсорбированном состоянии:

$$D_s = \frac{\Delta^2}{4\tau}.$$

Время  $\tau$  в свою очередь связано с периодом колебания атомов  $\tau_0$  в поверхностной зоне кристалла:

$$\tau = \tau_0 e^{-E/RT},$$

что во взаимном сопоставлении с предыдущим уравнением дает более общее значение:

$$D_s = D_0 e^{-E/RT},$$

где  $D_0 = \Delta^2/4\tau_0$  соответствует диффузионному коэффициенту двумерного сорбата на идеально однородной поверхности, когда энергия активации  $E=0$  или  $T \rightarrow \infty$ .

Коэффициент диффузии в реальном случае связан с температурой:

$$D_s \sim T^n e^{-E/RT},$$

где  $E$  — энергия активации сорбата для преодоления потенциальных барьеров неоднородной поверхности адсорбента [53]. Учитывая градиент концентрации адсорбата в адсорбционной фазе  $\partial a'/\partial x$ , где  $a'$  — величина адсорбции на единицу объема сорбента, диффузионный поток по поверхности  $P_s$  будет соответствовать

$$P_s = -D_s \frac{\partial a'}{\partial x}.$$

Действительно, последующее развитие осадка при общем постепенном подъеме температуры и давления связано с его уплотнением под действием гравитационных сил, увеличивающихся с возрастанием толщины вышележащих более свежих порций осадков и столба воды при постоянном воздействии микросейсмических явлений. Система стремится к конденсационной (кристаллизационной) пространственной структуре [50] с образовани-

ем более сильных, чем межмолекулярные, взаимодействий между частицами по их контактам друг с другом, возникшим в результате разрывов сольватных оболочек (рис. 20). Слои силикатов сближаются настолько, что представляют для диффундирующих ионов двумерные субкапилляры с расстояниями между противоположными стенками в несколько радиусов частиц сорбата.

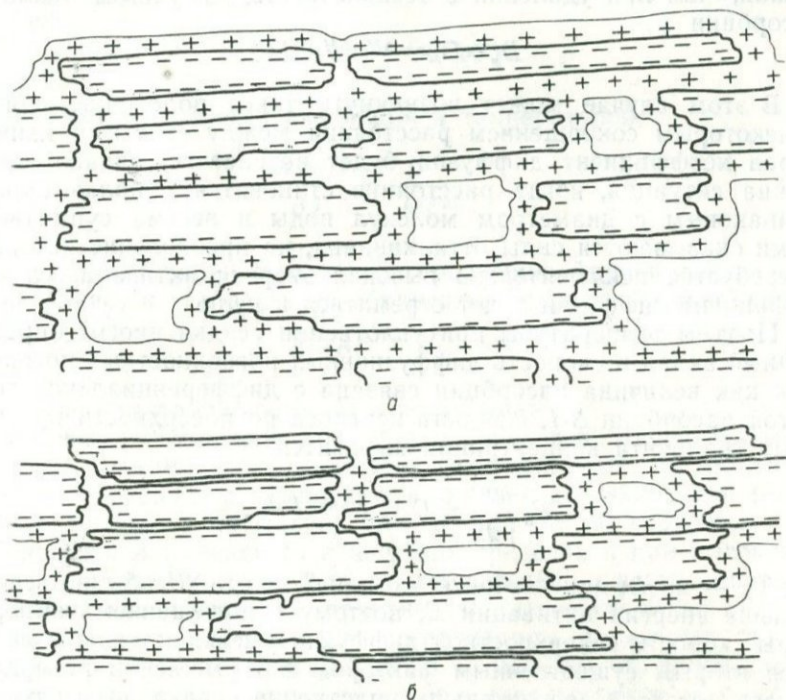


Рис. 20. Образование коагуляционной (а) и конденсационной (кристаллизационной) (б) дисперсных пространственных структур в осадке из слоистых силикатов.

Для диффузионного потока существенное значение приобретают силы отталкивания от стенок микрокапилляра, которые резко снижают его скорость. Диффузия в этом случае подчиняется кнудсеновскому механизму и может быть выражена соотношением

$$P = -D_a \frac{\partial a}{\partial x},$$

где  $D_a$  — коэффициент кнудсеновской диффузии,  $\frac{\partial a}{\partial x}$  — градиент концентрации в адсорбированной фазе, а по аналогии с диф-

фузией по поверхности, находящейся в бесконечности от противоположной стенки, что было рассмотрено выше,

$$D_a = D_k^0 e^{-E/RT},$$

где  $D_k^0$  — константа,  $E$  — энергия активации перехода сорбата, по значению меньшая при прыжках от близко расположенных стенок, чем при удалении в бесконечность. С учетом теплоты адсорбции

$$D_a = D_k^0 e^{-(\Delta H - \Delta H_0)/RT}.$$

В этом случае может возникнуть такое положение, когда с некоторым сокращением расстояния между стенками капилляров коэффициент диффузии будет возрастать, однако неизбежна ситуация, когда расстояние становится приблизительно одинаковым с диаметром молекул воды и весьма существенными оказываются силы отталкивания, на преодоление которых потребуется исключительная высокая энергия активации, а коэффициент диффузии будет стремиться к нулю.

Подъем температуры при уплотнении осадка вносит определенный вклад в скорость диффузионных поверхностных потоков. Так как величина адсорбции связана с дифференциальной теплотой адсорбции  $\Delta H$ , скорость переноса по поверхности на единицу градиента концентрации выразится

$$P_s \left| \frac{\partial c}{\partial x} \right. = D_0 \Gamma_0 e^{(\Delta H - E)/RT},$$

где  $\Gamma_0$  — коэффициент при  $H=0$  или  $T \rightarrow \infty$ .  $\Delta H$  обычно всегда больше энергии активации  $E$ , поэтому с повышением температуры скорость поверхностной диффузии уменьшается, что является вторым существенным фактором в торможении поверхностного потока. Следовательно, уплотнение осадка, вызывающее постепенное уменьшение протяженности сообщающихся двумерных капилляров и пор вплоть до их полной изоляции, с увеличением температуры приводит к постепенному прекращению поверхностного диффузионного потока.

Изолированные микропоры между агрегатами глинистых частиц представляют собой локальные закрытые системы с постоянной концентрацией реакционных компонентов в дисперсионной среде, но далеко не равновесной относительно их концентрации в твердой фазе.

Уменьшение градиента может теперь зависеть только от температуры и давления, подъем которых, как уже отмечалось в первой главе, усиливает тепловые колебания атомов в твердой фазе, повышает, согласно больцмановскому правилу, их энергию активации при преодолении ими потенциальных барьеров связей «катион — анион», чем обеспечивается возникновение

дрейфа катионов их трехмерной диффузии в направлении градиента концентраций:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right).$$

Коэффициент диффузии, исходя из больцмановского выражения:

$$D = D_0 \exp(-E/RT)$$

взаимосвязан с энергией активации и температурой:

$$\frac{\partial \ln D}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}.$$

Энергия активации  $E$ , согласно уравнению Аррениуса, очень сильно влияет на скорость преобразования структур минералов;

$$k = A e^{-E/RT},$$

где  $k$  — константа скорости,  $A$  — постоянная.

Э. Лейси [40] приводит результаты расчетов относительных скоростей реакции, показывающие увеличение их на фактор  $7,4 \cdot 10^9$  с повышением температуры от 300 до 600° С при  $E = 100$  ккал/моль и на фактор  $7,7 \cdot 10^3$  при  $E = 40$  ккал/моль.

Константа  $A$  изменяется в широких пределах и при высоких значениях может компенсировать относительно высокое значение энергии активации, т. е. практически затормозить ход реакции превращения. Расчеты для дегидратации различных глин показали пределы значений  $\lg A$  от 5,8 до 10,4 [89], что свидетельствовало о большом влиянии на эту константу структурных особенностей твердой фазы. В наших экспериментах по изучению кинетики превращений каолинита с различной степенью совершенства структуры полностью подтверждается существенная роль особенностей структуры минералов в скорости их перекристаллизации.

Таким образом, градиент концентраций ведущих структурных катионов между фазой и средой является определяющим для всех процессов преобразований минералов и различие в их механизме может быть обусловлено либо высокой фильтрацией среды при нормальной температуре, либо высокой температурой при практически неподвижной среде.

Множество других параметров по сути «работают» на усиление или ослабление диффузионных процессов либо в поверхностных потоках на твердой фазе, либо в объеме ее.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ КАОЛИНИТА В СЛОИ ТИПА 2:1 В СВЕЖЕМ ОСАДКЕ

Образование каолинитов с широкой гаммой значений степени совершенства структуры различно в окружающей среде. Это относится и к корам выветривания и в такой же мере это должно относиться к каолинитам в осадке. Учитывая, что затравкой для рассмотренных новообразований является рентгеноаморфный силикат алюминия каолинитового состава, а по сути глубоко деградированный каолинит, следует полагать, что с увеличением упорядоченности его структуры, а также уменьшением площади поверхности должна повышаться устойчивость этого минерала к действию агентов среды.

В экспериментах Р. Волласта (личное сообщение) совершенный корнуэльский каолинит не реагировал с морской водой, содержащей растворенный кремнезем в количестве немногим большем чем 15 *ppm*. После снижения степени совершенства структуры путем обработки дегидроксидацией — гидроксидацией уже несовершенный каолинит довольно легко перекристаллизовывался в монтмориллонит. Так как в процессе выветривания образуются преимущественно модификации с совершенной структурой, их успешному превращению должна предшествовать соответствующая обработка при транспортировке речным потоком.

Столкновения частиц вызывают механическую их диспергацию и повышение поверхности; внедрение органических молекул в межслоевые пространства и последующая их десорбция приводят к снижению структурной упорядоченности. В результате в морской бассейн прибывают частицы каолинита, в большей или меньшей мере подготовленные к активному взаимодействию со средой. Следует отметить, что с несовершенными каолинитами органические молекулы не реагируют и такие каолиниты при транспортировке могут испытывать лишь механическое воздействие от столкновений.

Глубина деградации каолинита в свежем осадке в какой-то мере служит оценкой природы и концентрации органических веществ в речном потоке, а также продолжительности нахождения частиц в мобильном состоянии. Наиболее вероятно, что именно в этих условиях часть кристаллов каолинита превращается в аморфную фазу с сохранением общей композиции силиката алюминия каолинитового состава.

Совершенный каолинит, претерпев при транспортировке некоторые морфологические и структурные изменения, способен более активно адсорбировать ионы морской воды и уносить с собой в осадок тем больше, чем выше несовершенство структуры и меньше размеры частиц. Неизменность каолинита в течение диагенеза наверняка предполагает хорошую сохранность

его структуры и крупные размеры частиц на всем пути транспортировки от источника сноса.

Другим, не менее важным фактором, определяющим направленность превращений каолинита, является природа катионов морской среды, сквозь которую проходит частица. Последняя уносит в адсорбционной фазе равновесное ей число этих катионов и в количестве, соответствующем площади поверхности. В связи с этим следует напомнить о существенной особенности величины и знака заряда торцевых участков кристаллов каолинита в зависимости от pH среды [99]. Поскольку в кристаллизационной структуре конденсированной суспензии осадка каолиновых частиц базопинакоидные грани кристаллов касаются

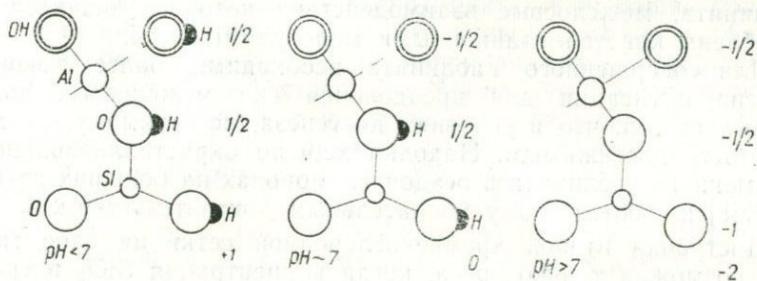


Рис. 21. Распределение зарядов на торцевых участках каолинового слоя, по Шофилду и Самсону.

друг друга почти в контактном расстоянии, «работающей» поверхностью частиц становятся торцевые участки. Заряд этих частиц в морской воде в связи с высоким pH отрицателен (рис. 21) и потому наиболее адсорбционно активен по отношению к катионам электролита.

С торможением поверхностных диффузионных потоков при уплотнении осадка объемная диффузия сорбированных на торцах кристаллов крупных катионов в структуру, преимущественно в межслоевые позиции, станет преобладающей. Плотное сближение кристаллов в торцах практически невозможно, поэтому такие места можно рассматривать как реальные неизменные микропоры с локальной постоянной концентрацией ионов дисперсионной среды.

Процесс превращения несовершенного слоя типа 1 : 1 в слой 2 : 1, заключающийся главным образом в диффузионном обмене протонов гидроксильной сетки на катионы среды в микросистеме, длится тем продолжительней, чем выше концентрация ионов в такой системе. Частичное замещение каолинита гидрослюдой, хлоритом или монтмориллонитом вероятнее всего свидетельствует о незначительном количестве катионов, захваченных в осадок, вследствие чего равновесие фазы со средой наступает лишь для определенной части кристалла.

Механизм перекристаллизации каолинита в слой типа 2:1 рассматривается нами как противоположный выветриванию процесс дегидроксилизации ОН-сетки каолинитового слоя и конденсации кремнезема на кислородных атомах, освободившихся от протонов при делокализации их в среду при установлении равновесности микросистемы. Уход протонов от гидроксидов при относительно низких температурах и давлении, которые свойственны свежему осадку, благодаря туннельному эффекту при исключительно низкой энергии активации, создает на кислородных атомах высокие отрицательные потенциалы, к которым устремляются кремнезем и крупные катионы. Диффузия катионов и кремнезема между слоями возможна только у несовершенного каолинита, межслоевые взаимодействия которого значительно ослаблены кристаллизационными молекулами воды.

Для совершенного каолинита необходимы более высокие энергии активации для преодоления сил межслоевых водородных связей, что в условиях диагенеза, по-видимому, не может быть достижимым. Находки хорошо окристаллизованного неизменного каолинита в осадочных породах на больших глубинах [58] являются этому убедительным доказательством.

Достройка второй кремнекислородной сетки на слое типа 1:1 возможна только тогда, когда концентрация  $\text{SiO}_2$  в среде превышает среднюю — 6—15 ppm. При пониженных концентрациях перекристаллизация каолинита в слой типа 2:1 неосуществима. Ф. Маккензи и Р. Гаррелс [84] исследовали поведение монтмориллонита в морской воде с переменной концентрацией  $\text{SiO}_2$ ; в случае концентрации меньшей чем 16 ppm она восстанавливалась за счет разрушения части монтмориллонита точно до указанного значения. Измененная часть монтмориллонита оставалась в системе в виде аморфного силиката алюминия каолинитового состава.

Конденсация кремнезема на поверхности дегидроксилизованного каолинитового слоя осуществляется одновременно с переходом части алюминия из позиций с шестерной координацией в позиции с четверной координацией в количестве, эквивалентном числу крупных катионов ( $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+} - \text{R}^+$ ). Особенно это присуще тесной взаимосвязи  $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+} - \text{K}$  и требует повышенных температур и давлений. Иначе говоря, непосредственный переход каолинита в гидрослюду в условиях диагенеза, по-видимому, мало вероятен.

Учитывая гравитационные силы и несколько повышенную температуру «созревания» осадка, переход может частично дойти до монтмориллонита, как первой переходной стадии преобразования несовершенного каолинита. В этом случае лишь небольшая часть катионов алюминия, преодолев потенциальные барьеры шестерного окружения кислородных атомов, способна сме-

ститься из октаэдрической сетки для достройки тетраэдрической сетки при недостатке кремния, но обязательном внедрении в межслоевые позиции крупных катионов.

### ПРЕВРАЩЕНИЕ КАОЛИНИТА ПРИ ПОВЫШЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

С повышением температуры и давления, когда реализуется возможность объемного дрейфа катионов в структуре, каолинит испытывает основательную перестройку. В направленности превращений четко определяются две ветви. Одна наиболее часто повторяющаяся в экспериментах и имеющая большое число природных аналогий — это ряды: каолинит — фазы с чередованием слоев типа 2:1 (монтмориллонит—слюда)—слюда, пирофилит в присутствии  $K^+$  и  $Na^+$  или без них (соответственно); каолинит — фазы с чередованием слоев типа 2:1 (монтмориллонит — слюда, монтмориллонит — хлорит) в присутствии  $Ca^{2+}$   $Mg^{2+}$  (соответственно) [70, 56].

Другая ветвь — это ряды: каолинит — альбит [66], каолинит — содалит, карнегит, нефелин, калиофилит (этот раздел и в [70, 80]). Фазы, судя по нашим и некоторым другим экспериментальным данным, часто сопровождают превращения каолинита в слои типа 2:1 в первой ветви или сопровождаются образованием слоев типа 2:1 во второй ветви. Последнее, как правило, наблюдается в случае избыточной концентрации крупных катионов.

Как уже отмечалось, на скорость и направленность превращений существенно влияет степень совершенства структуры. При изучении в автоклавной приставке к рентгеновскому дифрактометру [36] взаимодействий совершенного ( $K=1,4$ ) и несовершенного ( $K=0,7$ ) каолинитов с раствором  $NaOH$  выяснилась различная скорость и температурные пределы их твердофазовых превращений в содалит. По совершенному каолиниту значительно медленней и при температуре на  $25^\circ C$  выше, чем для несовершенного каолинита, зарождается новая содалитовая фаза. Но особенно показательно проявляется эта зависимость при взаимодействии каолинитов с  $KOH$ . В автоклав раздельно помещались каолиниты с разной степенью совершенства и разной площадью поверхности (определенной по адсорбции азота) в смеси со стехиометрическим для слюды отношением  $KOH$ . После выдержки систем при  $370^\circ C$  ( $150 \text{ атм}$ ) в течение четырех часов были получены соответствующие продукты превращений: несовершенный каолинит с  $K=0,7$  и  $S=60 \text{ м}^2/\text{г}$  полностью превратился в слюду; несовершенный каолинит с  $K=0,6$  и  $S=20 \text{ м}^2/\text{г}$  лишь наполовину превратился в слюду; по совершенному каолиниту с  $K=1,4$  и  $S=10 \text{ мг}^2/\text{л}$  образовалось небольшое

количество слюды и калиофиллита, значительная часть каолинита осталась неизменной (рис. 22).

Несомненно, что и концентрация катионов в среде играет значительную роль в скорости превращений каолинита. Это видно по ходу кривых изменения относительной интенсивности рефлекса (002) совершенного каолинита в присутствии 2,5 и 5 N КОН в автоклавной приставке к дифрактометру (рис. 23). Однако при идентичной концентрации КОН — 0,5 N для несовершенных каолинитов с  $K=0,6$  и  $K=0,4$  ход их превращений бывает разным. Из несовершенных несколько более упорядоченный

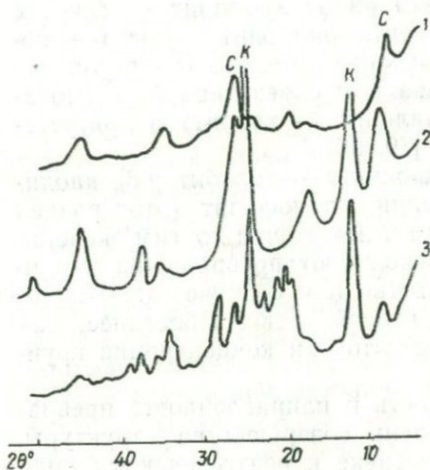


Рис. 22. Дифрактограммы перекристаллизации каолинитов с различной степенью совершенства структуры: 1 — 0,6, 2 — 1,0, 3 — 1,4 (К — каолинит, С — слюда).

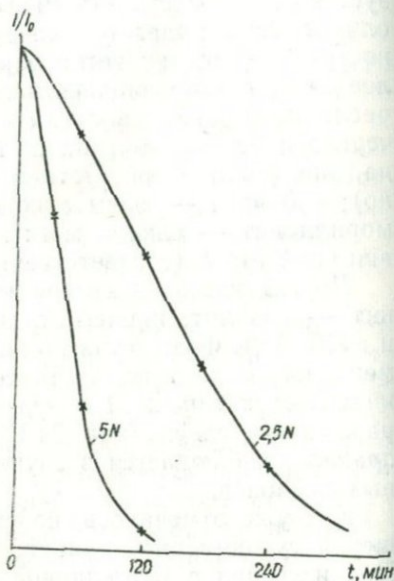


Рис. 23. Зависимость скорости перекристаллизации каолинита от концентрации крупных катионов (показано уменьшение интенсивности базального рефлекса 002).

каолинит сохраняется до  $t=272^\circ\text{C}$  и  $P=141\text{ ат}$ ; по достижении режима  $280^\circ-150\text{ ат}$  в течение одного часа появились новые фазы — бемит и калиофиллит. Последующие съемки через каждый час показывали синхронный рост количества обеих новообразований фаз, а после четырех часов увеличивалось лишь количество калиофиллита (рис. 24, а). Характерно, что появление и увеличение новых фаз шло пропорционально уменьшению количества каолинита без заметного уширения его рефлексов, что показательно для твердофазового превращения минералов.

Наиболее несовершенный каолинит (см. рис. 24, б) уже при  $275^\circ\text{C}$  полностью теряет структурную упорядоченность и только

после этого в системе появляется небольшое количество бемита и калиофилита. Их кристаллизация идет медленно, особенно последнего, но продолжаясь даже в процессе охлаждения.

Из экспериментов по изучению кинетики превращений каолинита наиболее существенным является исключительно низкий температурный предел начала этого процесса даже для совершенных структур. Температура порядка  $150^{\circ}\text{C}$  и давление в  $40\text{--}50\text{ атм}$  ведут каолинитовый слой на необратимую перекристаллизацию. Судя по указанным значениям ТР и структурным

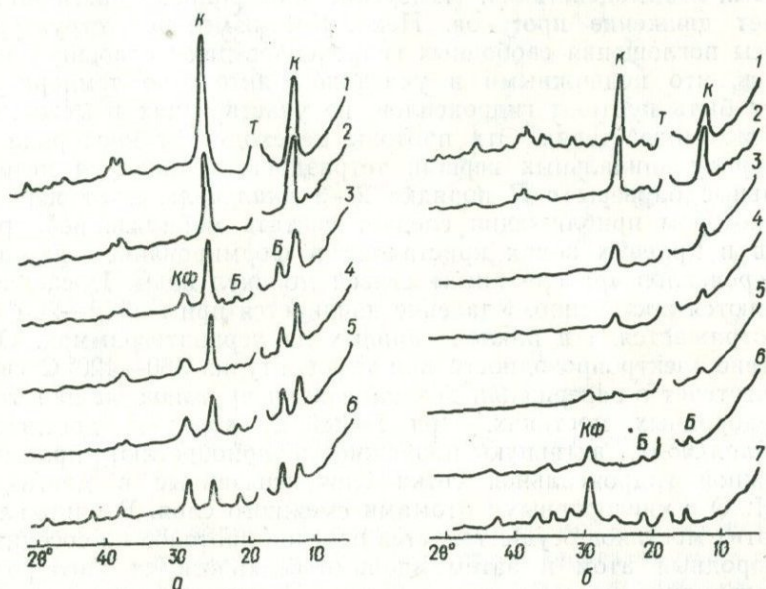


Рис. 24. Дифрактограммы превращений несовершенного ( $K=0,6$ ) — а — и весьма совершенного ( $K=0,4$ ) — б — каолинитов, снятые в автоклавной приставке к дифрактометру:

К — каолинит, Б — бемит, КФ — калиофилит, Т — рефлекс тефлоновой пленки, покрывающей кювету с образцом-пастой: 1— $20^{\circ}\text{C}$ , 75 ат; 2— $205^{\circ}\text{C}$ , 110 ат; 3 —  $275^{\circ}\text{C}$ , 145 ат; 4—6— $280^{\circ}\text{C}$ , 150 ат; 7 —  $50^{\circ}\text{C}$ , 75 ат.

особенностям каолинита, энергия активации начала процесса не превышает  $2\text{--}3\text{ ккал/моль}$ . Поскольку такое значение энергии активации достаточно для начала делокализации протонов от гидроксидов структуры слоя [35], можно уверенно предположить, что процесс перекристаллизации начинается с диффузии (делокализации) положительных зарядов при крайне низких температурах от различных структурных групп гидроксидов.

Нами определены не менее четырех основных энергетических состояний гидроксидов в каолинитовом слое [30]. Исследование электропроводности каолинита в интервале температур  $20\text{--}$

900°С [73] показало три отчетливых этапа последовательной делокализации протонов. Каждый этап характеризуется подвижностью протонов определенного сорта гидроксидов. Исходя из данных дифрактометрии и ИК-спектроскопии, полученных непосредственно в режимах различных температур [38], а также электропроводности [73], можно наметить температурные интервалы указанных этапов: 100—400, 400—500 и 550—900°С.

Общая сохранность дифракционных картин и ИК-спектров до 400°С исключает подвижность протонов, участвующих в межслоевых взаимодействиях. Измерение электропроводности показывает движение протонов. Некоторые изменения структуры полосы поглощения свободных гидроксидов дают основание полагать, что подвижными в указанном интервале температур могут быть протоны гидроксидов, не участвующих в межслоевых взаимодействиях. Эти протоны переходят от кислорода к кислороду апикальных вершин тетраэдров, туннелируя потенциальные барьеры с  $E$  порядка 2—3 ккал/моль. Этот период в некотором приближении следует считать мобилизацией протонов в краевых зонах кристаллов и формированием из них и гидроксидов «разорванных» связей молекул воды. Последние удаляются постепенно. Удаление начинается при  $t=150\text{—}200^\circ\text{C}$ , что отражается и в наклоне кривых на дериватограммах. Отсутствие электропроводности при температурах 360—420°С свидетельствует о завершении делокализации протонов, не занятых в водородных мостиках. При  $t=380^\circ\text{C}$ , когда  $E$  достигает 3,5 ккал/моль, активную подвижность приобретают протоны наружной гидроксильной сетки слоя, связанные в мостиках  $\text{O—H}\dots\text{O}$  с кислородными атомами смежного слоя. В направлении этих мостиков осуществляется переход протонов на соседний кислородный атом и затем вдоль поверхности от кислорода к кислороду, к краевым участкам слоя. В этот момент начинает формироваться метастабильная фаза — метакаолин, длительная эволюция которого, начиная с зарождения при  $t=400^\circ\text{C}$  (когда дифракционные картины каолинита отражают потерю строгой трехмерности структуры, а ИК-спектры отмечают слияние всех четырех полос поглощения валентных ОН-колебаний в одну широкую с постепенной ее деградацией), может быть связана с процессом делокализации протонов от гидроксильной сетки одного слоя к кислородным атомам другого вплоть до начала формирования шпинелевой фазы при  $t=900^\circ\text{C}$  [64].

Диффузионное внедрение крупных катионов в структуру, по-видимому, начинается в период второго этапа делокализации протонов, в начале формирования метакаолиновой фазы. При высокой концентрации щелочных катионов реализуется обмен между фазой и средой — заряд на заряд, — т. е. обмен протона, уходящего в среду на крупный катион, диффундирующий из среды вдоль кислородной поверхности слоя. При этом

не происходит существенных перемещений ни кремния, ни алюминия и механизм перекристаллизации удовлетворительно укладывается в структурные схемы превращений метаксаолинита в высокий карнегит [80] (рис. 25).

Эквивалентное по слюде содержание  $K^+$ ,  $Na^+$  далеко не эквивалентно числу выходящих из структуры протонов. Поэтому к дегидратирующимся кислородным атомам гидроксильной сетки каолинитового слоя диффундируют через треугольные кольца

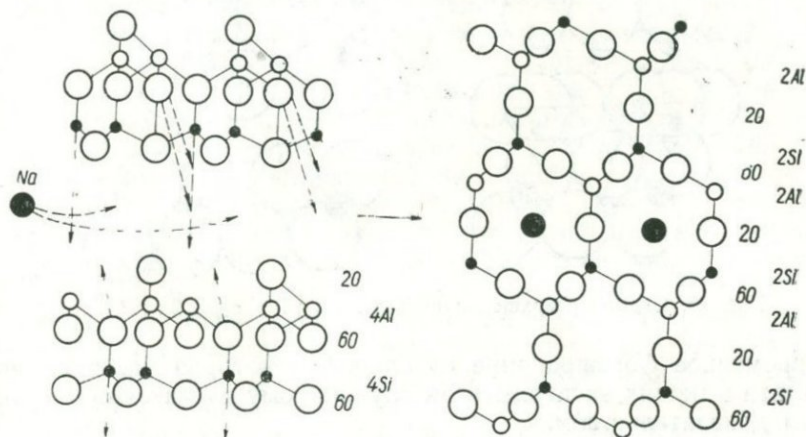


Рис. 25. Схема превращения метаксаолинита в карнегит (по И. Кубо и Т. Ямабе).

оснований тетраэдров смежного слоя кремниевые катионы, в результате чего формируется новая сетка «перевернутых» тетраэдров с образованием слоя типа 2 : 1. Электростатические более слабые апикальные вершины тетраэдров, принадлежащие одновременно алюминийоктаэдрам, компенсируются диффундирующими в межслоевые пространства крупными катионами, а последние вместе с  $Al^{3+}$  создают алюмокислородные тетраэдры, которые достраивают вместе с «переворачивающимися» кремнекислородными тетраэдрами вторую тетраэдрическую сетку слюдяного слоя (рис. 26) [81].

Из части алюмокислородных комплексов, оказавшихся межслоевыми, может формироваться бемит, что подтверждается как экспериментальными, так и природными ассоциациями минералов.

Мы полагаем, что избыток алюминия вне слюдяного слоя, т. е. не связанный с кремнеземом (а к такой связи у него наиболее сильно выражено сродство вследствие строгой структурной соразмерности и наиболее высокой энтропии), приобретает высокую диффузионную подвижность, «выжимается» из межслоевых

вых промежутков формирующихся и сближающихся слюдяных слоев типа 2:1 и служит строительным материалом для кристаллизации каркасных структур в поровых пространствах. Од-

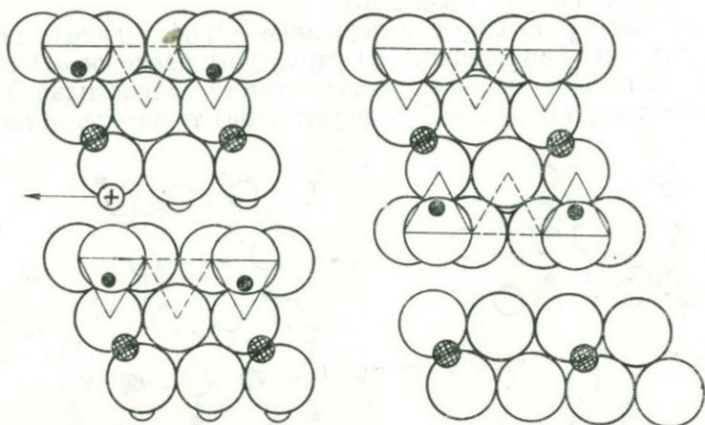


Рис. 26. Схема превращения слоя типа 1:1 в слой 2:1.

новременное формирование со слюдой некоторой части калиофилита в наших экспериментах служит тому достаточно уверенным доказательством.

### ПРЕВРАЩЕНИЯ СЛОЕВ ТИПА 2:1

Исходя из принципа стабильности среднего масс-баланса между речными потоками и океанической водой [85], можно полагать, что подавляющее большинство минералов со структурой слоев типа 2:1 (гидрослюды, монтмориллонит, хлориты) как во взвеси, так и в свежем осадке, оказываются равновесными или близкими к равновесию со средой. Такая ситуация в общем не предполагает существенных изменений в структуре слоя в течение довольно значительного промежутка времени диagenетической «жизни» осадка до созревания его в осадочную породу. Многочисленные и теперь уже достаточно подробно изученные варианты смешаннослойных образований свидетельствуют лишь о некоторых изменениях в межслоевых пространствах минералов и более всего — в монтмориллонитах.

Механизм так называемой «аградации» монтмориллонита в гидрослуду [43], представляющий как процесс фиксации  $K^+$  между слоями типа 2:1 с образованием переходных к слюде смешаннослойных фаз слюда — монтмориллонит, с постепенным увеличением переслаивающихся ненабухающих (слюдяных) слоев, предполагается ряд изменений в конституции слоя. Прежде всего это увеличение его слоевого заряда и смещение

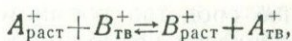
максимума плотности последнего в тетраэдрическую сетку за счет появления алюмоокислородных тетраэдров.

Аградация монтмориллонита с переходом его в слюду — это неперемнная тенденция к структурному обеднению алюминием при повышении температуры и давления — прямо противоположная аккумуляции его в октаэдрических позициях слоев при выветривании.

Переход части алюминия в тетраэдрические позиции аградирующего слоя с формированием  $Al_{IV}^{3+}$  —  $K^+$ -комбинаций в дискретных затравках триоктаэдрических модификаций слоя уже с  $Mg^{2+}$  в октаэдрах вместо алюминия, является лишь первым этапом «обеднения» алюминием. Частично задержавшись в слюдах, основная часть алюминия покидает слой в качестве потенциальной затравки каркасного алюмосиликата в показанной комбинации с крупными катионами. Примером может служить оригинальный эксперимент Ван Моорта и соавторов [101], получивших смешаннослойное образование хлорит — монтмориллонит в результате циркуляции суспензии монтмориллонита через поверхностно-активные смолы, создавшие широкую гамму значений рН от 2—3, 5 до 9—10 и одновременного диализа этого минерала. Межслоевая тетраэдрическая группировка диоктаэдрического хлорита образовалась за счет части перешедшего из октаэдрических позиций монтмориллонита алюминия с формированием гиббситового слоя.

Характерно, что такое смешаннослойное образование возникало как при низких, так и при высоких значениях рН, но более высокая упорядоченность гиббситового слоя и более четкая морфология кристаллов были свойственны высоким значениям рН.

Смешаннослойные фазы, как комбинации преимущественно двух модификаций слоев, несомненно свидетельствуют о гетерогенном равновесии с концентрацией катионов в растворе, меняющих композицию межслоевых заполнений исходных минералов соответственно композиции катионов среды. Стабильность числа и формы переслаивающихся фаз зависят от активности межслоевых катионов, что является функцией структурной упорядоченности межслоевой группировки. Так, в хлорите  $Mg^{2+}$  бруситового слоя будет наименее активен по сравнению с обменным  $Mg^{2+}$  в монтмориллоните; в такой же мере и  $K^+$  в мусковите менее активен по сравнению с обменным  $K^+$  в монтмориллоните. Равновесность фазы со средой выразится отношением активностей каждой пары обменивающихся ионов [75]:



$$\left[ \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \right]_{\text{тв}} = K \left[ \frac{a_{A^+}}{a_{B^+}} \right]_{\text{раст}}$$

Из экспериментальных определений равновесных концентраций катионных пар  $K^+/H^+$  для мусковита, некоторых пар для монтмориллонита [74] было выяснено, что при данном рН концентрация  $Mg^{2+}$  достаточная для внедрения в межслоевое пространство, является десятой частью концентрации  $K^+$ , необходимой для аналогичной процедуры. Поэтому естественным следует считать преобладающее формирование монтмориллонит-вермикулитовых, монтмориллонит-биотит-вермикулитовых, монтмориллонит-хлоритовых смешаннослойных образований как в эвапоритовых бассейнах с высоким содержанием  $Mg^{2+}$ , так и в обычных морских бассейнах, где даже невысокая концентрация магния уже является завышенной по отношению к межслоевому комплексу гидрослюд и монтмориллонитов.

Множество описанных катагенетически измененных слоистых силикатов типа 2:1 сводится к трансформациям их в слюды или хлориты в зависимости от преимущественного содержания в среде  $K^+$  или  $Mg^{2+}$  соответственно. Вместе с тем, как и в случае превращений каолинита, частым в перекристаллизации может быть ряд монтмориллонит (гидрослюда) — каркасный алюмосиликат.

Подобного рода переход Са-монтмориллонита (пыжевского) в цеолит типа филипсита был нами реализован при довольно низких ТР-параметрах:  $T=245^\circ C$  и  $P=130 \text{ ат}$  в присутствии 0,5 N КОН в автоклавной приставке к дифрактометру.

Есть много описаний аутигенного образования каркасных структур, особенно по монтмориллониту, что мы склонны связывать с обеднением алюминия в диоктаэдрических слоях типа 2:1. Общая тенденция трансформаций диоктаэдрических слоев в слои триоктаэдрические с повышением температур и давлений, по-видимому, и является следствием мобилизации алюминия из слоев в каркасы с помощью крупных катионов, способствующих формированию алюмокислородных тетраэдров. Без таких катионов неслоистые структуры практически не формируются; напротив, в таких условиях при повышенных температурах и давлениях может осуществиться деградация слоя или каркаса в каолинит, как в случае выветривания.

Так, в кислой среде экспериментальным путем Г. Понсле и Г. Бриндли [92] получили в автоклаве при  $t=175-220^\circ C$  из монтмориллонита типичный каолинит. В таких же условиях С. Де Кимп и Ж. Фриппа [67] получили каолинит из водородных модификаций цеолитов: эрионита, морденита и альцима.

Высокое структурное средство кремнезема и глинозема делает их ансамбль практически неизбежным. Лишь с повышением тепловых колебаний при наличии крупных катионов, механизм воздействия которых на алюминий до сих пор остается непонятным, происходит отделение алюминия от кремнезема.

Наши исследования структурных превращений нефелина в присутствии NaOH и CaO в автоклавной приставке к дифрактометру [36] показали, каким сложным является путь выхода алюминия из структуры. Твердофазовый процесс перекристаллизаций от нефелина, затем через трех- и четырехкальциевый алюмосиликат, затем гидроалюмосиликаты натрия и кальция привел к формированию гидросиликата кальция и алюмината натрия, последний из которых оказывается растворимым.

Этот эксперимент является убедительным доказательством стремления алюминия при повышении температуры и давления к тесной взаимосвязи с крупными катионами в четверном окружении кислородных атомов в новообразованиях, преимущественно с каркасной структурой. В поровых пространствах может идти отделение от твердой слоистой фазы  $R^+—Al^{3+}_IV$  и  $SiO_2$ -фрагментов будущей каркасной или другой неслоистой перестройки. Иначе говоря, слоистый силикат замещается новообразованием путем трансформации, сохраняя текстурные признаки осадочной породы на всем пути ее эволюции от свежего осадка до метаморфической породы.

Таким образом, диагенетические изменения слоистых силикатов существенны лишь в отношении каолинита, как наиболее неравновесной фазы со средой морского (океанического) бассейна. Но и в этом случае глубоким изменениям могут подвергаться каолинитовые слои с предельно неупорядоченной структурой. Что касается каолинитов с совершенной структурой, то для них ТР-условия диагенеза недостаточны, чтобы обеспечить глубокие структурные преобразования.

В такой обстановке в слоях типа 2 : 1 могут измениться только межслоевые группировки соответственно ситуации катионного комплекса среды. Другие более основательные структурные перестройки связаны с повышением температуры и давления и развитием микросистем в достаточной мере закрытых, чтобы обеспечивать независимое постоянное повышение этих параметров. Рассмотренные экспериментальные варианты превращений слоев типа 1 : 1 и 2 : 1 дают возможность считать трансформацию слоев более ограниченной при значительных отступлениях от стехиометрических концентраций крупных катионов в среде для слоистых фаз.

### СЛОИ ПО КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

В предыдущих разделах рассматривались превращения слоистых силикатов в несколько идеализированных гомогенных в структурном и кристалломорфологическом отношениях системах с твердой фазой из плоских частиц. Однако значительное количество осадочных образований сложено неслоистыми частицами, представленными преимущественно зернами

кварца и полевого шпата. Обстановка пребывания таких минералов в осадке существенно отличается от условий уплотняющейся глинистой породы.

Два обстоятельства характерны для системы осадка из неслонистых частиц: исключительно низкие значения площади поверхности раздела твердой фазы и жидкой среды и невозможность образования конденсационной пространственной структуры частиц с изолированными микросистемами, как в случае слоистых кристаллов. Первое обстоятельство обуславливает меньший объем поверхностных диффузионных потоков в адсорбционном слое, второе способствует постоянному течению поровых вод в сообщающихся на большие расстояния порах и капиллярах. Вплоть до метаморфизма такого рода осадок сохраняет относительно высокую пористость вследствие точечных контактов зерен друг с другом.

В какой кратности не росло бы число этих контактов, дренаж частиц будет оставаться постоянным в течение всего периода диагенеза, хотя, по-видимому, менее интенсивным, чем в коре выветривания. В отличие от систем со слоистыми силикатами, в системах с изометрическими зернами при катагенезе давление не может расти пропорционально температуре вследствие постоянного «протравливания» жидкой и газообразной фаз по многим сообщающимся друг с другом частным системам с созданием градиентов давлений, благодаря которым поровые воды могут течь постоянно и длительный период в различных направлениях.

Становится совершенно очевидной двоякая природа структурных преобразований в указанной системе: с одной стороны, для них справедлив принцип выветривания, с другой — принцип гидротермального процесса в практически открытой системе следующего со времени подъема температуры в уплотняющемся осадке.

Поэтому частичные или полные замещения зерен полевых шпатов слюдами или каолинитом, судя по многочисленным опитаниям эпигенетически измененных осадочных пород, являются едва ли не правилом. Здесь полностью реализуются кинетические зависимости структур новообразованных за счет полевого шпата фаз от концентрации переходящего из каркаса в среду кремнезема и активности крупного катиона [8, 105] при низких и повышенных температурах и давлениях.

Результаты экспериментальных исследований условий растворимости полевых шпатов как при «нормальных» температурах и давлениях [105], так и в гидротермальных условиях  $t = 100-200^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{со}} = 1-20 \text{ ат}$  [82] показывают, что алюминий не переходит в раствор. Кремнезем растворяется до концентраций  $100-200 \text{ мг/л}$ , щелочные элементы растворимы неограниченно. Структура полевого шпата, таким образом, «растворя-

ется» инконгруентно, превращаясь в новообразованную структуру твердофазовым переходом путем кристаллизации слоя из алюминиевых фрагментов каркаса после ухода крупных катионов и некоторой части кремнезема соответственно интенсивности потока поровых вод.

Несомненно, что в новообразовании алюминий может выступать только как октаэдрический катион с шестерной координацией, даже при повышенной температуре, так как для его четверной координации обязателен комплекс  $R^+ - Al_{IV}^{3+}$ . Из вспомогательного конструкционного элемента — алюмоокислородного тетраэдра в каркасе, приспособляющегося к ведущему крупному катиону, алюминий вместо последнего сам становится ведущим, к которому уже должны приспособляться кремнекислородные тетраэдры, что реализуется преимущественно в слоистой постройке.

В экспериментах Мартэн Лагаш [82] есть интересная особенность превращения полевых шпатов (адуляра, альбита и лабрадора) в мусковит. Слюдистый слой питается крупными катионами не из исходного полевошпатового каркаса, а из дополнительно введенного в систему раствора хлорида или карбоната. Если нет добавок калия, указанные полевые шпаты замещались каолинитом или бемитом (табл. 3).

Таблица 3

Результаты экспериментов по синтезу глинистых минералов из альбита (по М. Лагаш)

Количество образца, г	Удельная поверхность, $см^2/г$	Продолжительность, дней	Число обработок	Состав воздействующего раствора	Средний состав раствора к концу каждой обработки				Остаточная фракция		
					$Na_2O$ , мг/л	$SiO_2$ , мг/л	pH	$\frac{Na^+}{H^+}$	$\frac{K^+}{H^+}$	Отношение Si/Al	Новообразование
0,3	900	2—3	30	30 мл $H_2O$	28	145	4,6	$10^{1,45}$		0,32	Бемит (каолинит)
0,2	2000	10	5	30 мл $H_2O$	125	200	5,2	$10^{2,9}$		2,1	Каолинит (бемит)
0,4	2000	30	3	30 мл $H_2O$	180	160	5,35	$10^{3,2}$		2,35	Каолинит
0,3	2000	7	9	80 мл $KHCO_3$ 1000 ммг $K_2O/л$	42	110	6,03	$10^{3,15}$	$10^{4,4}$	1,65	Мусковит
0,5	2000	30	3	80 мл $KHCO_3$ 1000 ммг $K_2O/л$	64	100	6,05	$10^{3,4}$	$10^{4,4}$	2,2	Мусковит
0,3	2000	30	2	80 мл $KCl$ 1000 ммг $K_2O/л$	112	140	5,23	$10^{2,75}$	$10^{3,5}$	2,36	Мусковит (каолинит)

a



б

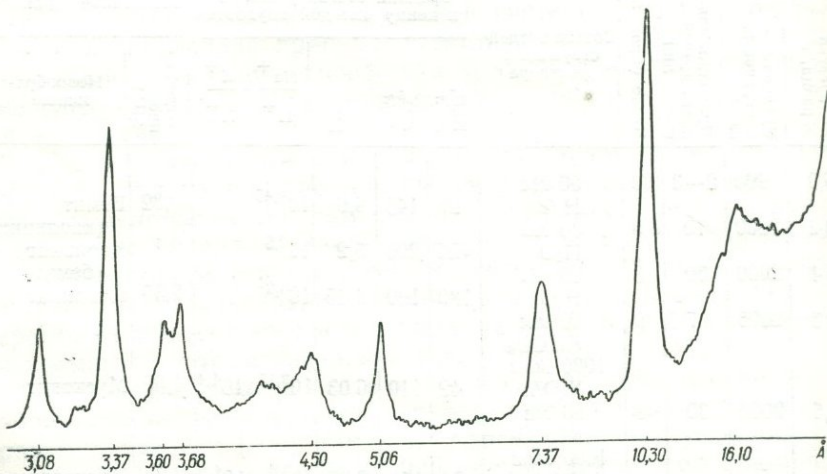


Рис. 27. Кристалл микроклина (а) из пегматита Приазовья, замещенный высокодисперсной слюдой, диагностируемой по дифрактограмме (б).

Следовательно, «выщелачивание» полевого шпата является предельно необратимым процессом и оно не может регулировать природу новообразований собственным арсеналом крупных катионов.

Подобного рода процесс свойственен катагенетически измененным породам. Независимо от природы исходного полевого шпата, аутигенные слюдистые образования в подавляющем большинстве являются калиевыми слюдами и совершенно очевидно, что исключительно редкие находки в таких породах парагонитов и маргаритов не случайны, несмотря на достаточно широкое распространение в осадках зерен Na и Ca полевых шпатов.

В связи со сказанным можно предположить, что образование слюд в данном случае является уже вторым этапом катагенетического превращения полевого шпата, эпигенетическим замещением каолинита, образовавшегося по каркасной структуре в первый этап преобразования, в период ее «растворения»; замещением с привнесом новыми порциями поровых вод катионов калия в соответствии с приведенным выше механизмом твердофазовой перекристаллизации каолинитового слоя в слюдистый.

Существование в таких случаях каолинита и слюд — явление далеко не редкое и может служить достаточным основанием для подтверждения показанной последовательности замещений.

Свидетельством такой последовательности твердофазового перехода полевого шпата может служить крупный кристалл микролина (рис. 27, а), полностью замещенный высокодисперсной слюдой с примесью каолинита (см. рис. 27, б). Замещение микролина произошло в результате гидротермального изменения пегматитов на Приазовском щелочном массиве.

Судя по агрегатному состоянию кристалла новообразования были уплотнены в результате преобразования каолинитовых слоев достройкой в их межслоевых позициях кремнекислородных сеток с крупными катионами, что несомненно должно сопровождаться увеличением объема. Первичное замещение каркасной структуры слюдистыми слоями, по-видимому, не привело бы к такому состоянию кристалла.

Таким образом, при объяснении последовательности замещений минералов в преобразованном осадке, состоявшем из неслоистых частиц, следует обязательно учитывать специфичность их коагуляционной, а затем конденсационной пространственной структуры, в значительной мере отличной от структуры осадка из слоистых силикатов, что сказывается на механизме и скорости изменений терригенных частиц.

Длительное стационарное состояние системы минерал-вода является отличительной чертой развития осадочной породы, когда достигается равновесие между поверхностным ионным комплексом твердой фазы и таковым среды, если равновесие по каким-либо причинам не была достигнута на пути частиц к осадку и в период их захоронения. Только с повышением температуры и давления создается возможность выравнивания градиента концентраций между объемом фазы и средой путем диффузионного обмена компонентами между ними.

Наиболее вероятно, что именно в этот период осуществляется перекристаллизация части слоев в каркасные структуры цеолитов или полевых шпатов, рост их за счет слоев с заполнением поровых пространств осадка из слоистых частиц. К этому же периоду должно завершиться преобразование части каркасных структур в слоистые.

Обратная направленность превращений относительно осадка из слоев оказалась возможной вследствие нарушения стационарности системы, в результате чего и в условиях эпигенеза мог реализоваться принцип выветривания, хотя и в отличной от континентальной обстановке. Заполнение порового пространства, по-видимому, является следствием превращения каолинита в слюду, первый из которых заместил каркас полевого шпата в период диагенеза.

Нет полной уверенности в том, что слюдястый слой может вообще замещать полевошпатовый каркас, если предварительно не будет образован алюминиевый октаэдрический слой с одной кремнекислородной сеткой либо без таковой. Нелегко однозначно интерпретировать фактический материал и невозможно исключить результаты экспериментального моделирования условий эпигенеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование и превращения слоистых силикатов в условиях выветривания и литогенеза подчиняются закономерной последовательности: от разнообразных структурных модификаций алюмосиликатов через промежуточные слои типа 2 : 1 или непосредственно к единственному слою 1 : 1 только с алюминием в октаэдрах — при выветривании, или от такого слоя также через промежуточные формы слоев 2 : 1 к разнообразным модификациям алюмосиликатов — при катагенезе и метаморфизме.

Также достаточно специфическим является поведение алюминия. При выветривании он аккумулируется в каолинитовом слое в шестерном окружении в отсутствие щелочных элементов, в то время как в условиях литогенеза при наличии крупных катионов алюминий в эквивалентных им количествах способен принимать только четверную координацию, концентрируясь преимущественно в каркасных структурах. Наиболее характерная черта алюминиевого катиона — практическая его неподвижность, малое содержание в растворах; его ведущая роль в отношении кремнекислородных радикалов в структуре слоя в процессе выветривания и подчиненная роль в отношении крупных катионов в каркасах — при эпигенезе.

Поведение кремнезема определяется интенсивностью дренажа твердой фазы поровыми водами. С этим фактором следует связывать одну из наиболее важных причин скорости и направленности структурных превращений — градиент концентраций катионов на границе раздела твердой фазы и жидкой среды, вызывающий их диффузионный дрейф из твердой фазы в среду или, наоборот, из среды в структуру в зависимости от состояния системы из твердой и жидкой фаз.

Диффузионные явления своеобразны для каждого из процессов выветривания, диагенеза или катагенеза не только потому, что для них специфично существование среды и состояние системы в целом, но и, прежде всего, неповторимы механизмы диффузии катионов в связи с кристалломорфологическими и структурными особенностями исходных и новообразованных твердых фаз, площадью поверхности раздела фазы и среды,

источниками энергии активации катионов для их трехмерного объемного дрейфа или поверхностного потока в адсорбционной фазе.

Эволюция силикатов и алюмосиликатов при выветривании, таким образом, связывается в большей мере с физическими явлениями, чем с химизмом процессов, поскольку растворимость этих минералов однозначно показывается инконгруэнтной. Здесь избирательная диффузия катионов в среду из фазы или, наоборот, свидетельствует о том, что остающиеся или дополнительно пришедшие в нее другого сорта катионы изменяют, применительно к себе, структурную ситуацию, сохраняя в большей части случаев достаточно строгую трехмерность предыдущей и последующей построек. Этот процесс идет тем интенсивней, чем выше поверхность взаимодействия фазы и среды. Поэтому «диспергирующий» фактор, как суточные и сезонные перепады температур, действия органических веществ, механические столкновения частиц и т. д., должны играть одну из наиболее важных ролей в подготовительной работе к преобразованию минеральных форм. Этот фактор, кроме того, способствует увеличению структурной неупорядоченности твердой фазы, что также ускоряет превращения. Есть основания воплотить в каких-то пределах этот фактор в фактор времени, однако этот вопрос требует особого рассмотрения.

В механизме преобразований температура существенна как фактор, увеличивающий тепловые колебания атомов в структуре, как источник энергии для перехода структурных катионов, из основного состояния в возбужденное и преодоления ими потенциальных барьеров взаимных с кислородными атомами связей, чем в сущности реализуется возможность диффузии этих катионов в направлении градиента концентраций. Отнюдь не повышением растворимости минерала в воде знаменательна температура в превращениях алюмосиликатов и силикатов, хотя и это обстоятельство имеет определенное значение относительно подвижности катионов в среде.

Алюмосиликаты и силикаты, преобладающие в массе земной коры, наделены особым качеством структурными постройками, позволяющими переходить друг в друга в зависимости от преобразования в условиях гипергенеза, эпигенеза или метаморфизма без необходимости приобретать «жидкое» состояние. Альтернатива ведущей структурной роли алюминия, с одной стороны, и крупных катионов, с другой, кажется столь важным обстоятельством, что его трудно переоценить. Именно в этой неповторимой своеобразности взаимных структурных превращений алюмосиликатов и силикатов заключена возможность уже в породе видеть наследие предшественников как в смысле их структуры, так и текстуры, а при детальном анализе представить себе и механизм преобразований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд-во АН СССР, М., 1961.
2. Бойко В. Л., Куковський Є. Г. — В кн.: Питання геохімії, мінералогії і петрографії, 155. Вид-во АН УРСР, 1963.
3. Бриндли Г. В. — В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. «Мир», М., 1965.
4. Броневој В. А., Иванов Е. А. и др. — Сов. геология, 1970, 9.
5. Брегг У. Л., Кларингбулл Г. Ф. Структура минералов. «Мир», М., 1967.
6. Вернадский В. И. — Изб. соч., 4, кн. 1, 1959.
7. Викулова М. Ф., Звягин Б. Б. — Сов. геология, 1965, 5.
8. Гаррелс Р. М., Крайст Г. Л. Растворы, минералы, равновесия. «Мир», М., 1968.
9. Гинзбург И. И., Наджакова Г. Э., Никитина А. П. — В кн.: Кора выветривания, 4. Изд-во АН СССР, М., 1962.
10. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. Изд-во АН СССР, М., 1966.
11. Звягин Б. Б., Горшков А. И. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, 6, 1966.
12. Звягин Б. Б., Мищенко К. С. и др. — В кн.: Физические методы исследования осадочных пород и минералов. Изд-во АН СССР, М., 1962.
13. Казанский Ю. П. Выветривание и его роль в осадконакоплении. «Наука», 1969.
14. Кадошников В. М., Куковский Е. Г. — Украинский химический журн., 38, 6, 1972.
15. Кадошников В. М., Мовчан Н. П. — В кн.: Вопросы геохимии, минералогии, петрографии и рудообразования. «Наукова думка», К., 1970.
16. Кадошников В. М., Куковский Е. Г., Федоренко Ю. Г. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 6. «Наукова думка», К., 1972.
17. Копелиович А. Е. — Тр. ИГН АН СССР, 121, 1965.
18. Коссовская А. Г., Шутов В. Д. — В кн.: Эпигенез и его минеральные индикаторы. «Наука», М., 1971.
19. Куковский Є. Г. — Геол. журн. АН УРСР, 18, 78, 1958.
20. Куковский Е. Г. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1958, 12, 448.
21. Куковский Є. Г. — Геол. сб. КДУ, 1959, 18, 6, 131.
22. Куковский Е. Г. — Мин. сб. АН УССР, 1960, 14, 338.
23. Куковский Е. Г. — Материалы к собранию международной комиссии по глинам. Изд-во АН СССР, М., 1960.
24. Куковский Е. Г. — ДАН СССР, 1961, 139, 173.
25. Куковский Е. Г. — В кн.: Кора выветривания, 5. Изд-во АН СССР, М., 1963.
26. Куковский Е. Г. — В кн.: Химический состав и внутреннее строение минералов. «Наукова думка», К., 1964.
27. Куковский Е. Г. — В кн.: Бентонитовые глины Чехословакии и Украины. «Наукова думка», К., 1966.

28. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. «Наукова думка», К., 1966.
29. Куковский Е. Г. — В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. «Наукова думка», К., 1968.
30. Куковский Е. Г. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, 7. «Недра», М., 1970.
31. Куковский Е. Г. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 1971, 25, 3.
32. Куковский Е. Г. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 2. «Наукова думка», К., 1967.
33. Куковский Е. Г., Минченко В. В. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, 5, «Недра», М., 1966.
34. Куковский Е. Г., Мовчан Н. П. — В кн.: Коры выветривания на территории УССР, ч. 2. «Наукова думка», К., 1971.
35. Куковский Е. Г., Пластинина М. А. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 5. «Наукова думка», К., 1971.
36. Куковский Е. Г., Шпигун А. А. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 21, 4, 1967.
37. Куковский Е. Г., Лагали Г., Вайсс А. — Мин. сб. Львовск. ун-та, 25, 1, 1971.
38. Куковский Е. Г., Пластинин М. А., Федоренко Ю. Г. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 3. «Наукова думка», К., 1969.
39. Ларсен Г. и Чилингар Дж. Р. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. «Мир», М., 1971.
40. Лейси Э. Д. — В кн.: Природа метаморфизма. «Мир», М., 1967.
41. Луговская Е. С., Островская А. Б., Куковский Е. Г. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 3. «Наукова думка», К., 1969.
42. Матяш И. В., Куковский Е. Г., Калинин А. А. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 4. «Наукова думка», К., 1970.
43. Милло Ж. Геология глин. «Недра», М., 1968.
44. Мовчан Н. П. — Геол. журн. АН УССР, 1972, 2.
45. Мовчан Н. П., Островская А. Б. — В кн.: Конституция и свойства минералов. «Наукова думка», К., 1972.
46. Никитина А. П., Витовская И. В., Никитин К. К. Минералогеохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. «Недра», М., 1971.
47. Петров В. П. Основы учения о древних корях выветривания. «Недра», М., 1967.
48. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. Изд-во МГУ. 1967.
49. Разумова В. Н. Коры выветривания латеритного и каолинового типа основных пород. «Наука», М., 1967.
50. Ребиндер П. А. — В журн. ЕХО им. Менделеева, 1963, 8, 2.
51. Русько Ю. А. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 6. «Наукова думка», К., 1972.
52. Теняков В. А. — Докл. Международ. геохим. конгресса. Тез. докладов, т. 2, М., 1971.
53. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. Изд-во АН СССР, М., 1962.
54. Федоренко Ю. Г., Кадошников В. М., Рахмангулова Д. З. — В кн.: Конституция и свойства минералов, 6. «Наукова думка», К., 1972.
55. Фербридж Р. У. — В кн.: Диагенез и катагенез осадочных образований. «Мир», М., 1971.
56. Франк-Каменецкий Р. А., Котов Н. В. — В кн.: Изучение и использование глин. «Наука и техника», Минск, 1971.
57. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, М., 1945.
58. Хейров М. Б., Дайдбекова Э. А. — В кн.: Изучение и использование глин. «Наука и техника», Минск, 1971.

59. Шаркина Э. В. — Канд. дисс. на соискание ученой степени канд, хим. наук, К., 1971.
60. Шаркина Э. В., Луговская Е. С. и др. — В кн.: Конституция и свойства минералов. «Наукова думка», К., 1972.
61. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. «Металлургия», М., 1966.
62. Basset W. A. — Bull. Geol. Soc. Am., 71, 4, 1960.
63. Bradley W. F., Serratos J. H. Clays and Clay Min. Pr. 7th Nat. Conf., Perg. Press, 1960.
64. Brindley G. W., Nakahira M. — Journ. Am. Cer. Soc., 42, 7, 1959.
65. Cases J. M. Les phénomènes physico-chimique à l'interface. Thèses Gr. Doct. sc. physique. Fas. sc. Univ. Nancy, 1967.
66. Chagnon J. Y., Sanel V. A. — Can. Journ. Earth sci., 3, 2, 1966.
67. De Kimpe C. R., Fripiat J. — J. Am. Min., 53, 216, 1968.
68. Devore G. W. Clays and Clay Min. Pr. 6th Nat. Conf. Perg. Press, 1959.
69. Drost J. B. — Bull. Geol. Soc. Am., 67, 911, 1956.
70. Frank-Kamenetzkiy V. A., Kotov N. V., Goilo E. A.—Krystall und Technik, B-1, H-3, 1966.
71. Fripiat J. J., Rouxhet P. G., Jacobs H., Jelli A. — Bull. Gr. Franc. Arg., XIX, 2, 1968.
72. Fripiat J. J., Rouxhet P., Jacobs H. — Am. Min., 50, 11—12, 1965.
73. Fripiat J. J., Toussaint I. — Journ. Phys. Chem., 67, 30, 1963.
74. Garrels R. M., Howard P. Clays and Clay Min. Pr. 6th Nat. Conf. Perg. Press, 1959.
75. Grim R. E., Drost J. B., Bradley W. F. Clays and Clay Min. Pr. 7th Nat. Conf. Perg. Press, 1960.
76. Grim R. E., Jons W. D. Clays and Clay Min. Pr. 3th Nat. Conf. Perg. Press, 1954.
77. Heiding R. D., Ironside R., Norris A. K., Prisiaznjuk R. Y.—Canad. Journ. Chem., 38, 6, 1960.
78. Hinkley D. C. Clays and Clay Min. Pr. 2d Nat. Conf., Perg. Press, 1963.
79. Keller W. D. Lupas. Bros. Publ. Columbia, 83, 1955.
80. Kubo Y., Yamabe T. — Pr. Intern. Clay Conf. Tokyo, 1969.
81. Kukovsky E. G. — Clay Min., 8, 234, 1969.
82. Lagaih M. — Bull. soc. franc. miner. et cristal., 88, 223, 1965.
83. Mackenzie R. C. — Clay Min. Bull., 4, 21, 52, 1959.
84. Mackenzie F. T., Garrels R. M. — Science, V-150, 57, 1965.
85. Mackenzie F. T., Garrels R. M. — Am. Journ. Sci., V-264, 507, 1966.
86. Mamy J. Recherches sur l'hydratation de la montmorillonite. Thèses Gr. doct. és-scien. phys., Inst. SNRA, Paris, 1968.
87. Mering G., Brindley G. W. Clays & Clay Min., Pr. 15th Nat. Conf. 15th Nat. Conf. Pergamon Press, 1968.
88. Moberly R. M. — Am. Journ. Sci., V-261, 761, 1963.
89. Murrey P., White J. — Trans. Brit. Cer. Soc., 54, 151, 1955.
90. Noble F. R. — Clay Min., 9, 71, 1971.
91. Pedro G. Contribution a l'étude expérimental de l'alteration géochimique des roches cristallines. Thèses Gr. doct. és-scien. naturelles. Inst. SNRA, Paris, 1964.
92. Poncelet G. M., Brindley G. — Am. Min., 52, 1161, 1967.
93. Pezerat H., Mering J. Comp. Rend. Acad. Sc. Paris, t-265, D, 1967.
94. Radoslovich E. W. — Acta Cryst., 13, 10, 1960.
95. Rainer J. H., Brown G. — Clays and Clay Min. Pr. 13th Nat. Conf. Perg. Press, 1966.
96. Robert M. — Bull. Gr. franç. Arg., XX, 153, 1968.
97. Rousseau J. M. Contribution a l'étude du mecanisme de vermiculitisation d'une biotite. Univ. cat. Louvain, 1968.
98. Rouxhet P. Mecanisme de reaction a l'état solide. Thèses Gr. doct. és-scian. natur. Univ. cat. Louvain, 1968.
99. Schofield R. K., Samson H. R. — Clay Min. Bull., 1953, 2, 45.

100. Sudo T., Sato M. Pr. Int. Clay Conf. Jerusalem, V-1, 1966.
101. Van Moort J. C., DeKimppe C. R., Herbillon A. J., Fripiat J. J.—  
Bull. Soc. franç. Min. Cristal., 1966. 84, 89.
102. Weiss A., Lagaly G. — Kolloid Z. und Z. Polimere, 1967, 216/17.
103. Wittaker E. J. W. — Acta Cryst., V-6, P—8—9, 1953.
104. Wollast R. Acad. Roy. Sc. d'Otre-Mer. Bruxelles, V-2, 392, 1963.
105. Wollast R. — Geoch. et Cosmochem. Acta, V-31, 635, 1967.
106. Zussman J., Brindley G. — Am. Min., V-42, 3—4, 1957.

# Содержание

	Предисловие . . . . .	3
<i>Глава I.</i>	<b>Особенности строения слоистых силикатов . . . . .</b>	<b>7</b>
	Слоистые алюмосиликаты и силикаты со структурой типа 2:1 . . . . .	8
	Слой с нулевым зарядом . . . . .	9
	Слой с зарядом 1—2 . . . . .	11
	Слой с зарядом 0,84—1,25 . . . . .	11
	Слой с зарядом 0,25—0,64 . . . . .	13
	Слой с нулевым зарядом при стехиометрических замещениях катионов в слое . . . . .	16
	Слоистые силикаты со структурой типа 1:1 . . . . .	17
	Слой без кремнекислородных сеток . . . . .	22
	Вода в слоистых силикатах . . . . .	23
<i>Глава II.</i>	<b>Образование и превращения слоистых силикатов при выветривании . . . . .</b>	<b>29</b>
	Физико-химические и кристаллохимические принципы выветривания . . . . .	30
	Трансформация слюды . . . . .	37
	Трансформация хлоритов . . . . .	43
	Устойчивость талька и пиррофиллита при выветривании . . . . .	47
	Слой из цепочек и лент . . . . .	48
	Слой по каркасному алюмосиликатам . . . . .	50
	Механизм превращений слоев типа 2:1 в каолиновые слои . . . . .	58
	Структурные особенности каолинов из коры выветривания кристаллических пород различного состава . . . . .	59
	Устойчивость каолинита при выветривании . . . . .	63
<i>Глава III.</i>	<b>Превращения слоистых силикатов при диагенезе и катагенезе . . . . .</b>	<b>72</b>
	Некоторые особенности области седиментации . . . . .	73
	Особенности диффузионных механизмов при диагенезе и катагенезе . . . . .	75
	Превращение каолинита в слои типа 2:1 в свежем осадке . . . . .	80
	Превращение каолинита при повышении температуры . . . . .	83
	Превращение слоев типа 2:1 . . . . .	88
	Слой по каркасной структуре полевых шпатов . . . . .	91
	Заключение . . . . .	97
	Литература . . . . .	99

Кувковский Евгений Георгиевич

ПРЕВРАЩЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов АН УССР

Редактор Л. К. Медникова. Художественный редактор К. Г. Лычаковский. Оформление художника В. Ф. Морозова. Технический редактор Г. Р. Боднер. Корректор Л. Н. Регета.

Сдано в набор 10. V 1972 г. Подписано к печати 18. X 1972 г. БФ 01788. Зак. № 1310. Изд. № 111. Тираж 1000. Бумага № 1, 60X X90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. печ. листов 6,5. Учетно-изд. листов 6,59. Цена 67 коп.

Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Областная книжная типография Львовского областного управления по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Львов, Стефаника, 11.

2 Навушнас; Рн 53а 606; Д 484425а  
Кашисея залов; еправа 4066; еправа  
Друк Овдич с залов

67 коп.

493