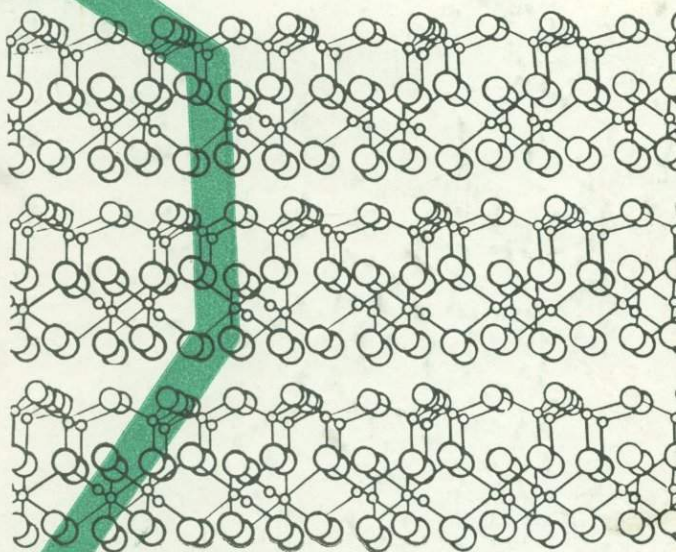


Ю. А. РУСЬКО



КАОЛИНИЗАЦИЯ  
И КАОЛИНЫ  
УКРАИНСКОГО  
ЩИТА

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

549+551.311

Ю. А. РУСЬКО

КАОЛИНИЗАЦИЯ  
И КАОЛИНЫ  
УКРАИНСКОГО  
ЩИТА

1912

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1976



В монографии изложены результаты детальных минералогических исследований каолиновой коры выветривания Украинского щита, направленных на выявление закономерностей процесса каолинизации, структурных и морфологических особенностей его продуктов, а также влияния этих особенностей на физико-химические и реологические свойства каолинов.

В ней развиваются и обосновываются представления о метасоматической сущности и механизме процесса каолинизации алюмосиликатов, позволяющие объяснить многие явления, которые связаны с формированием, составом и строением каолиновых кор выветривания, главные особенности конституции его продуктов, а также уточнить принципиальные различия между процессами каолинизации и латеритизации.

Рассчитана на минералогов, литологов, почвоведов и других специалистов, занимающихся вопросами гипергенного минералообразования, исследования и использования каолинов.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР  
докт. геол.-мин. наук Е. Г. КУКОВСКИЙ

РЕЦЕНЗЕНТЫ  
докт. геол.-мин. наук Т. Н. АГАФОНОВА,  
канд. геол.-мин. наук Д. Н. КОВАЛЕНКО

Редакция наук о Земле

Территория Украинского щита явилась ареной интенсивного древнего выветривания магматических и метаморфических пород докембрия. Сформировавшаяся мощная, преимущественно каолиновая кора выветривания сплошным чехлом покрывала этот регион, занимающий треть территории республики (200 тыс. км<sup>2</sup>). С ней связаны многочисленные месторождения первичных и вторичных каолинов, объединяемые в пространственно-временном и генетическом отношениях в Украинскую каолиновую провинцию\*.

На территории Украинского щита и его склонов зарегистрировано более 1000 месторождений и проявлений каолина различного масштаба, прямо или косвенно связанных с древней корой выветривания алюмосиликатных пород, среди которых насчитывается 119 учтенных месторождений первичных и 35 месторождений вторичных каолинов. Разведанные балансовые запасы каолинов на Украине составляют более 30% общесоюзных; здесь расположены 12 из 18 эксплуатируемых в СССР месторождений, которые дают более 80% союзной добычи обогащенного первичного и 100% вторичного каолина.

Огромное экономическое значение каолинов в современном обществе неоспоримо. Сфера применения этого почти универсального вида сырья, насчитывающая в настоящее время свыше 40 видов производства, с каждым годом расширяется; общее потребление неуклонно увеличивается и возрастает объем международной торговли, объединяющий 16 стран-экспортеров и свыше 60 стран-импортеров товарного каолина.

Научное и прикладное значение исследований каолиновых кор выветривания состоит не только в большой и все возрастающей роли каолинов в народном хозяйстве, но и в том особом положении, которое занимает процесс экзогенной каолинизации в геохимическом цикле силикатов земной коры. Изучение основных закономерностей этого ведущего процесса минералообразования зоны гипергенеза способствует развитию представлений о различных аспектах формирования древних кор выветривания и связанных с ними полезных ископаемых. Дальнейшее выяснение или уточнение физико-химической сущности, условий и механизма процесса каолинизации на природном материале представляется возможным при детальном исследовании различных сторон деструкции и превращений породообразующих минералов материнских пород, онтогении его промежуточных и конечных продуктов.

Большое экономическое значение каолинов — этого почти универсального вида сырья, определяет научную и практическую ценность решения научно-технических задач, возникающих в связи с прогнозированием и поисками новых месторождений, требованиями эффективного применения каолинов в традиционных и новых отраслях промышленности, бережным потреблением, а следовательно —

\* В Закарпатской области известно несколько месторождений каолина гидротермального генезиса. Особенности минерального состава и условий образования разведанного Береговского месторождения рассмотрены особо [115].

но, рациональной добычей, совершенным обогащением и целесообразным их использованием. Решение многих теоретических и практических вопросов, составляющих каолиновую проблему, не может быть достигнуто лишь на основе изучения общего вещественного или фазового минерального состава каолинов, которые характеризуются в большинстве случаев относительной простотой и монотонностью. Оно требует углубленных целенаправленных исследований тонких особенностей основного порообразующего глинистого минерала для выявления факторов, которые обуславливают вариации физико-химических, реологических и технологических свойств каолинов, не отличающихся по химическому и минеральному составам; для выяснения характера пространственной приуроченности и генетической обусловленности этих факторов в пределах различных профилей выветривания, отдельных месторождений и формаций.

Все это определило направленность работы, основными задачами которой явились изучение минералогических аспектов каолинизации наряду с детальным онтогенетическим исследованием каолинита на материале коры выветривания Украинского щита; выявление и уточнение на этой основе главнейших закономерностей каолинообразования; исследование структурных и кристалломорфологических особенностей конечного продукта выветривания — каолинита и др.

При выполнении поставленных задач применялся комплекс современных минералогических и физико-химических методов, но особенно широко использовались различные варианты электронно-микроскопического метода, в том числе вакуумного декорирования, в сочетании с рентгенографическим, электронографическим и микродифракционным методами.

Работа выполнена в отделе геологии и геохимии коры выветривания ИГФМ АН УССР. Большую помощь в выполнении аналитической и экспериментальной части работы автору оказали его ближайшие сотрудники Ю. К. Иванов и М. Я. Гамарник. Ценные советы получены автором от Л. Г. Ткачука, Е. Г. Куковского, М. С. Комской. Всем этим товарищам автор приносит свою искреннюю благодарность.

## ПРОДУКТЫ КАОЛИНИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД УКРАИНСКОГО ШИТА

### РАЗВИТИЕ КАОЛИНОВОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Каолинизация, как один из ведущих процессов минералообразования при выветривании алюмосиликатных пород, играет огромную роль на первых этапах литогенеза или геохимического цикла силикатов и алюмосиликатов. Об этом свидетельствует не только чрезвычайно широкое распространение его основного продукта — каолинита в терригенных толщах, не подвергшихся существенным эпигенетическим изменениям, но региональное и больше того глобальное [95] развитие мощных каолиновых кор выветривания. Судя по распространенности и масштабам развития процесса экзогенной каолинизации, благоприятные для его реализации физико-химические условия, определенные петрографическими, палеогеографическими и тектоническими факторами, были присущи многим эпохам мощного корообразования. Особенно широким развитием каолинизации отличаются мезозойские коры выветривания, к которым повсеместно в северном полушарии приурочены месторождения каолинов [94, 95]. Классическим их представителем является каолиновая кора выветривания кристаллических пород Украинского щита (УЩ), формировавшаяся на пенепленизированной поверхности кристаллических пород докембрийского фундамента в условиях теплого и влажного климата при сравнительно спокойном тектоническом режиме [31, 53, 54]. Условия образования этой коры выветривания наряду с преобладанием в составе УЩ кислых и средних, реже основных магматогенных и метаморфических пород, подвергшихся выветриванию, обусловили ее каолиновый тип, который характеризуется специфическим анхимономинеральным составом глинистой составляющей верхней части профиля выветривания.

Поскольку выветривание кристаллических пород носило региональный характер, о чем свидетельствует наличие элювия на всех докембрийских кристаллических породах, следует полагать, что на Украинском щите процесс выветривания в рагчмеловую эпоху завершился формированием полного профиля коры с каолинитовой, реже, на основных породах, латеритной зонами в верхней его

части. Минералогический состав отдельных зон коры выветривания predetermined в основном составом материнских пород, а мощность еще тектоническими и палеогеографическими условиями каждого района.

Степень сохранности древней коры выветривания, ее мощность, полнота разреза неодинаковы в выделяющихся морфоструктурных областях Украинского щита: Волыно-Подольской, Центральной, Приднепровской и Приазовской, существенно различающихся между собой по гипсометрическому положению, формам и расчлененности погребенного рельефа. Кора выветривания подвергалась в кайнозой интенсивному размыву и сохранилась только в благоприятных геологических и геоморфологических условиях. Картирование коры выветривания дало возможность установить ее связь с морфоструктурами и общий ход процесса эрозии и денудации в последующее время [141].

С закономерностями формирования и размыва коры выветривания в мезо-кайнозой определенным образом связаны распространение, состав и другие особенности как первичных, так и вторичных каолинов УЩ и его склонов. На этой основе многочисленные месторождения указанной территории объединены в пространственно-временном и генетическом отношении в Украинскую каолиновую провинцию (рис. 1). Ее основные субпровинции соответствуют морфоструктурным областям Украинского щита и отражают сложную петрографическую картину щита, блоковую структуру и особенности его развития в течение позднего мезозоя и всего кайнозоя [34].

**В Волыно-Подольской морфоструктурной области** каолиновая кора выветривания характеризуется значительным колебанием мощности и неравномерным распространением: она в различной степени размывта по долинам рек и крупных балок, а также на склонах щита. Кора выветривания значительной мощности и полного профиля, с развитой зоной первичных каолинов в верхней части сохранилась в центральном наиболее возвышенном районе области и на ее северо-западном, северо- и юго-восточном склонах, в основном на территории Новоград-Волинского и Винницкого блоков щита. Кора выветривания залегает здесь непосредственно под четвертичными отложениями. Ее образованию и сохранению способствовали специфичность и устойчивость палеогеографической обстановки в мезозой и кайнозой. Благодаря сравнительно высокому гипсометрическому положению (современные абсолютные отметки кровли коры выветривания — от 200 до 320 м) этот крупный район на протяжении длительного времени оставался возвышенной сушей и формирующиеся здесь коры почти не подвергались воздействию морской абразии. Наряду с этим пульсационное развитие территории с тенденцией к вертикальным подвижкам обусловило на этом участке щита заложение новых и обновление древних тектонических швов между и внутри блоков, содействовавших глубокому проникновению фронта выветривания. Все это наряду

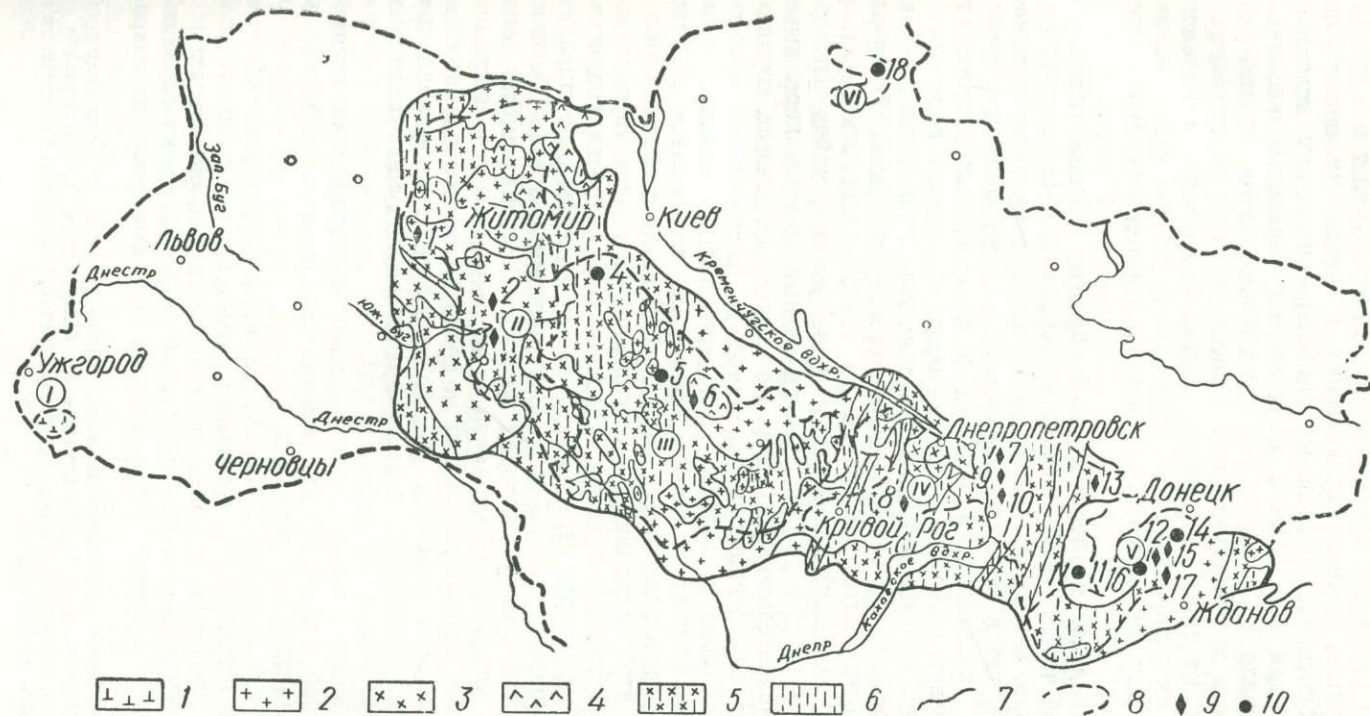


Рис. 1. Схематическая карта главнейших месторождений первичных и вторичных каолинов УССР:

1 — липаритовые туфы; 2 — граниты екатериновские, житомирские, днепровские; 3 — граниты чудново-бердичевские, кременчугские; 4 — габбро, лабрадориты, габбро-монциты; 5 — мигматиты и гнейсы, в основном биотит-плагиоклазовые; 6 — метабазиты и породы железорудных формаций; 7 — граница Украинского щита; 8 — границы каолиновых субпровинций (I — Закарпатская; II — Северо-Западная; III — Центральная; IV — Приднепровская; V — Приазовская; VI — Глуховская); 9 — месторождения первичных каолинов; 10 — месторождения вторичных каолинов. Месторождения (цифры на карте): 1 — Дубровское; 2 — Глуховецкое; 3 — Турбовское; 4 — Писчиковское; 5 — Новоселицкое; 6 — Каменское; 7 — Синельниковское; 8 — Гуляйпольское; 9 — Акимовское; 10 — Новогупаловское; 11 — Полотское; 12 — Мануильское; 13 — Присяновское; 14 — Владимирское; 15 — Белобалковское; 16 — Затышанское; 17 — Екатериновское; 18 — Глуховское.

с широким развитием кислых пород (кировоградских и житомирских гранитов, чудново-бердичевских гранитов, их пегматитов, а также биотит-плагиоклазовых гнейсов) — основного исходного материала для образования качественных первичных каолинов, способствовало формированию и консервации на территории указанной части морфоструктурной области крупных месторождений первичных каолинов достаточно высокого качества и больших площадей их распространения. Наиболее крупными и перспективными из них являются Турбовско-Глуховецкий и Дубровско-Хмелевский.

**В Центральной морфоструктурной области**, главным образом в ее северной части, расположенной на территории Черкасской, Кировоградской и частично Киевской областей, широко развита как остаточная, так и переотложенная кора выветривания (вторичные каолины), залегающая в меловых и палеогеновых депрессиях. Сильно разветвленная древняя гидросеть обусловила более высокую степень размыва коры выветривания этой территории по сравнению с соседними (Волыно-Подольской и Приднепровской) морфоструктурными областями. Лишь на тектонически относительно спокойных площадях (Новомиргородский массив, район Кировограда, юг области и др.) сохранился полный профиль коры выветривания значительной мощности. По имеющимся данным, крупные месторождения первичных каолинов в Центральной морфоструктурной области не обнаружены, однако более мелкие, развитые на гранитоидах и гнейсо-мигматитах, встречаются нередко (Христофоровское месторождение и др.). В связи с указанной особенностью этой части щита, в состав которой входят кировоградские порфиroidные и другие калишпатовые разности гранитов, на данной территории нередко встречаются их коры выветривания с обнажившимися средней и нижней частями разреза. Обе они, в особенности средняя, которая во многих случаях может быть отнесена к «щелочным»<sup>1</sup> каолинам, и частично зона дезинтеграции представляют интерес как источник полевошпатового сырья. «Щелочные» каолины известны на кировоградских порфиroidных гранитах (с. Рожнатовка и др.), чернокварцевых микроклиновых гранитах (с. Вершино-Каменка и др.).

Наибольшего внимания заслуживают месторождения вторичных каолинов, в частности крупнейшие месторождения, приуроченные к Звенигородской депрессии.

В целом территория Центральной морфоструктурной области весьма перспективна для выявления новых промышленных месторождений каолинов, в особенности вторичных и «щелочных».

**В Приднепровской морфоструктурной области**, представляющей относительно опущенный блок, древняя кора выветривания сохра-

<sup>1</sup> Под термином «щелочные» каолины, используемом в геологоразведочной практике, понимаются каолины с повышенным содержанием  $K_2O$  в основном за счет калиевого полевого шпата в количествах, достаточных для его извлечения и промышленного использования.

нилась на больших площадях. Кора выветривания полного профиля и значительной мощности установлена на Верховцевском, Сурском, Синельниковском и Волчанском выступах гранитоидов, тогда как в древних речных долинах сохранилась в большинстве случаев лишь нижняя ее зона. Исключение составляет линейная кора выветривания мощностью до 100—110 м, установленная в отдельных депрессиях, которые связаны с тектонически ослабленными зонами.

Месторождения первичных каолинов здесь развиты и изучены неравномерно. Наиболее значительные из них известны на левобережье Днепра, где выделяются два крупных района первичных каолинов: Просяновский, площадью 750 км<sup>2</sup>, с месторождениями «нормальных» и «щелочных» каолинов, имеющий геологические запасы до 14 млрд. т, и Синельниковский, площадью 1300 км<sup>2</sup>, с геологическими запасами каолинов до 30 млрд. т. В обоих районах развита кора выветривания линейно-площадного и площадного типов. В Просяновском районе она образована на петрографически сложном комплексе интрузивных и метаморфических пород, среди которых доминирующую роль играют мигматиты днепровско-токовского комплекса, затем биотит-плагиоклазовые гнейсы, пегматоидные и другие граниты, в меньшей мере — пегматиты, аплиты, амфиболиты и др. Наиболее полно кора выветривания (мощностью 50—60 м) выражена на участках, подвергшихся разломным дислокациям до начала процесса корообразования, а также удаленных от речных долин.

В Синельниковском районе каолиновая кора выветривания развита преимущественно на плагиогранитах и гранодиоритах, реже — на амфиболовых гнейсах, в южной части — на гранитах днепровского, а к северо-востоку от г. Синельникова — житомирского типов. Каолины отличаются относительно повышенным содержанием  $TiO_2$ .

Особенностью Приазовской морфоструктурной области является высокое гипсометрическое положение поверхности одноименного кристаллического массива, испытывавшего перманентное поднятие на протяжении кайнозоя, вследствие чего кора выветривания подверглась наибольшему размыву и сохранилась на нем главным образом в присклоновой его части, обращенной в сторону Конкско-Ялынской впадины. От эрозии уцелели преимущественно глубокие части коры выветривания линейного и линейно-площадного типов, приуроченные, как правило, к зонам крупных разломов. Лишь на отдельных участках, например на Октябрьском массиве, сохранилась кора полного профиля. Каолины связаны в основном с линейно-площадной корой выветривания и залегают в пределах глубоких балок Ярцузы (месторождение Яр-Осозы), Мокрые Ялы (села Мануиловка, Татарка, Белая Балка, Андреевка). К наиболее крупным разведанным месторождениям субпровинции относятся Белобалковское, Мануильское, Екатериновское и Октябрьское.

Первичные каолины развиты на различных гнейсах, каранских, екатериновских и других гранитах, мигматитах, нефелиновых сиенитах. Поскольку каолиновая зона в районе частично или полностью размыта, в пределах значительных площадей на поверхность выведены продукты переходной зоны, представленные в некоторых случаях «щелочными» каолинами, мощность которых достигает местами 20 м. Поэтому район весьма перспективен на этот вид полезного ископаемого. Запасы отдельных месторождений нормальных каолинов обычно не превышают 30 млн. т.

Таким образом, из краткого обзора основных областей развития каолиновой коры выветривания видно, что Украинский щит и его склоны — крупнейшая в СССР и в мире каолиновая провинция. Запасы каолинового сырья при рациональной добыче и использовании практически не ограничены. Бесспорно, что огромные массы каолинов являются продуктом экзогенной каолинизации, проявившейся в грандиозных масштабах при выветривании кристаллических пород УЩ. Этим определяется, с одной стороны, необходимость постановки и решения задач самых различных аспектов исследования каолинов и слагающих их минералов в общем комплексе вопросов, объединяемых проблемой древних кор выветривания и связанных с ними полезных ископаемых, а с другой — важность таких исследований для повышения эффективности использования этого уникального сырья.

#### МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ ПРОФИЛЕЙ КАОЛИНОВОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Разнообразие вещественного состава коры выветривания УЩ определяется главным образом многообразием материнских пород фундамента. Влияние характера исходных пород настолько определено, что он лежит в основе выделения здесь большинством исследователей основных разновидностей профилей выветривания: а) на кислых породах, б) на породах средней основности, в) на основных, г) ультраосновных и д) щелочных породах. Это разделение отражает также значительное подобие профилей выветривания различных модификаций исходных пород внутри группы.

Зональность, минералого-петрографическая и геохимическая характеристики типичных профилей выветривания различных кристаллических пород Украинского щита довольно подробно освещены в литературе [2, 3, 8, 9, 31, 32, 53, 58, 60, 62, 63, 74, 90, 97, 113, 132, 133]. Это устраняет необходимость подробного описания типовых профилей выветривания. Приведем лишь краткую обобщенную характеристику профилей выветривания, охваченных исследованиями, объединив их в минералогические типы.

В соответствии с общепринятым понятием под профилем коры выветривания подразумевается совокупность зон выветривания,

образованных на определенной горной породе в результате воздействия процессов выветривания. Минеральные зоны, будучи результатом преимущественного воздействия одного или нескольких процессов, т. е. физической дезинтеграции, гидратации, выщелачивания, окисления и гидролиза, а также предпочтительного развития того или иного процесса минералообразования, являются, таким образом, выражением геохимической зональности, возникающей при взаимодействии нисходящих вод с выветривающейся породой. Они представлены продуктами выветривания с более или менее известными минеральным составом, физическими свойствами, структурно-текстурными особенностями, занимающими определенное место в профиле. Естественно, что минеральный состав зон наряду с их количеством отражает специфические условия, в которых протекало формирование профиля.

Анализ имеющихся в настоящее время многочисленных данных о вещественном составе кор выветривания, развитых на кислых, основных и щелочных продуктах УЩ, показывает, что подавляющее большинство профилей выветривания (за исключением отдельных случаев на основных породах) относится к генерализованному каолиновому типу при наличии известных отличий в минеральном составе зон (рис. 2). Это — естественное следствие такого преимущественного развития процессов выветривания при мезозойском корообразовании в пределах УЩ, когда конечным продуктом выветривания исходных минералов является каолинит.

В различных профилях выветривания наблюдается принципиально сходная эволюция вещественного состава, характеризующаяся первоочередным и в конечном счете полным выносом щелочных и щелочноземельных элементов, значительным выносом кремнезема при относительной неподвижности в большинстве случаев глинозема и титана и обязательным привносом водорода.

Однотипность геохимической зональности каолиновой коры выветривания УЩ как по преобладающим процессам [19], так и по преимущественному минералообразованию дает возможность описать ее строение обобщенным профилем выветривания, состоящим из зон (снизу вверх): 1) начального разложения и дезинтеграции, 2) частичной или переходной аргиллизации, где помимо каолинита могут образоваться другие глинистые минералы и 3) полной каолинизации. Особый и редкий случай представляет профиль выветривания отдельных основных пород, венчающийся четвертой зоной — аллитизации, или латеризации, которая является, в сущности, продуктом иного типа выветривания.

В зоне начального разложения и дезинтеграции исходные породы, еще сохраняя основные структурно-петрографические и текстурные признаки и минеральный состав, приобретают повышенную трещиноватость, ведущую к дезинтеграции, и первые признаки минеральных трансформаций. Установлено, что эта зона, точнее ее верхняя часть, характеризуется весьма незначительным содержанием глинистых минералов,

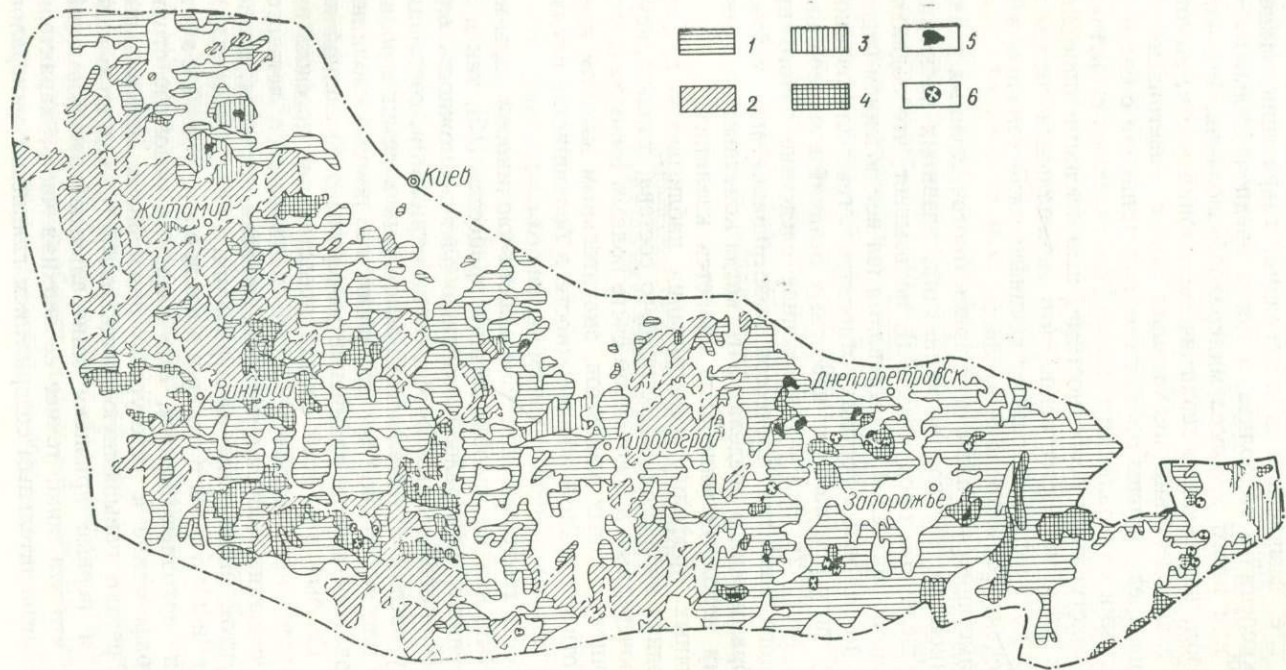


Рис. 2. Схематическая карта минералогических типов профилей выветривания кристаллических пород УССР (по материалам Ю. Б. Басса, А. Д. Додатко, В. Ю. Кондрачука, М. Б. Славутского, М. Д. Эльянова):  
 минералогический тип выветривания: 1 — собственно-каолинитовый; 2 — гидрослюдисто-каолинитовый; 3 — монтмориллонит-каолинитовый; 4 — гетит (гидрохлорит)-монтмориллонит-каолинитовый; 5 — гетит-гипсцит-каолинит-монтмориллонитовый; 6 — нонтронитовый и окристо-нонтронитовый.

представленных главным образом каолинитом, а при наличии в исходной породе амфиболов и пироксенов — монтмориллонитами и хлоритами (рис. 3, 4, 5). Следовательно, уже здесь происходит гидролиз плагиоклазов, темноцветных минералов и выщелачивание наиболее подвижных петрогенных щелочноземельных и щелочных элементов.

Зона частичной или переходной аргиллизации отличается значительным количеством новообразований и

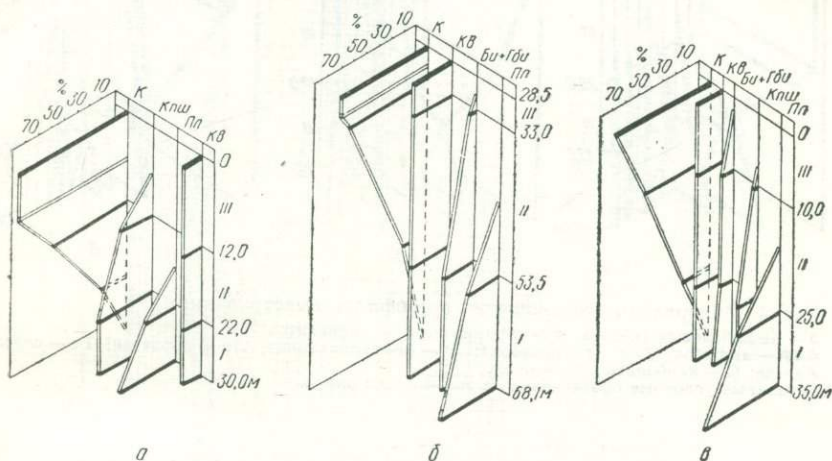


Рис. 3. Минеральные соотношения в профилях выветривания:

а — аплито-пегматоидных гранитов; б — биотит-плагиоклазовых гнейсов; в — чудново-бердичевских гранитов.

К — каолинит; Клиш — калиевый полевой шпат; Пл — плагиоклаз; Кв — кварц; Би+Гби — биотит+гидробиотит.

реликтов исходных минералов с постепенным изменением количественного соотношения в пользу первых при продвижении по разрезу снизу вверх. В коре выветривания пород кислого ряда главнейшим породообразующим глинистым минералом этой зоны является каолинит (10—40%). Кроме того, в зависимости от состава исходной породы заметную роль здесь могут играть гидрослоды, образующиеся при гидратации биотита и мусковита (серицита), монтмориллониты, реже гидрохлориты, развивающиеся по амфиболом и пироксенам (в чарнокитах, собитах, амфибол-пироксен-плагиоклазовых гнейсах и др.); остаточные минералы — кварц, реликты калиевого полевого шпата, плагиоклаза (низы зоны). В коре выветривания основных пород здесь отмечается возросшее породообразующее значение монтмориллонитов и гидрохлоритов. Эта зона отражает наиболее интенсивную трансформацию первоначального состава исходных пород. При ее формировании происходит основной вынос вещества, составляющий, например, при выветривании гранитоидов 45—65% общего выноса,

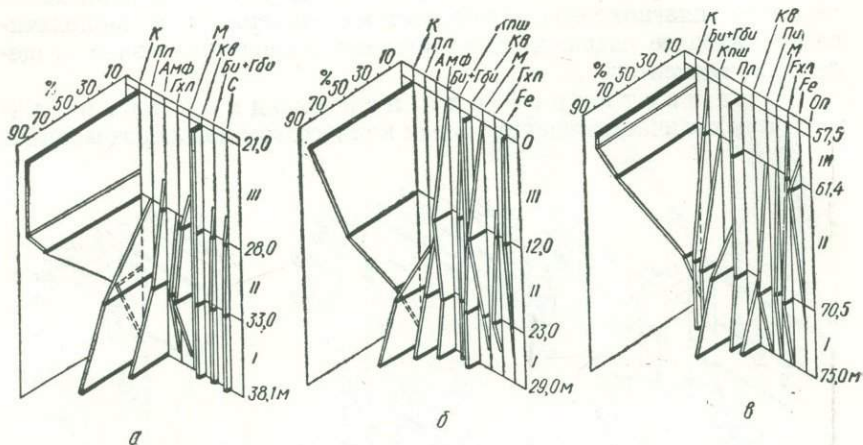


Рис. 4. Минеральные соотношения в профилях выветривания:

*а* — амфиболовых гнейсов; *б* — винницитов; *в* — чарнокитов.

Амф — амфибол; Гхл — гидрохлорит; М — монтмориллонит; Пш — пироксен; Fe — окислы железа; С — карбонаты; Оп — опал.

Остальные условные обозначения те же, что для рис. 3.

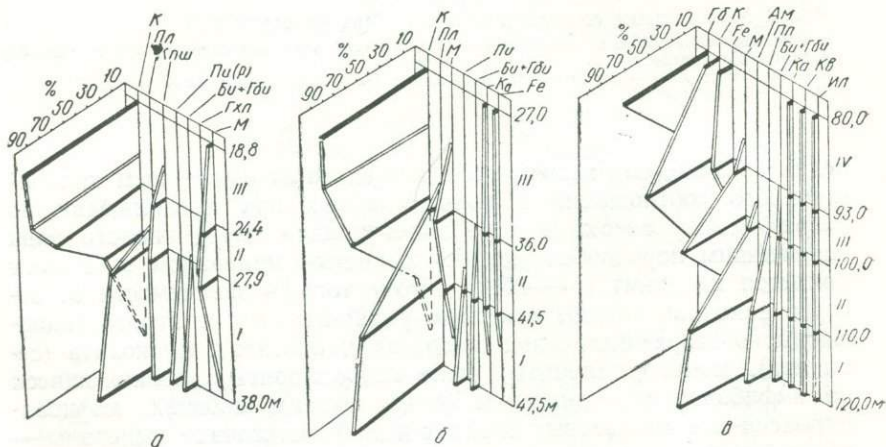


Рис. 5. Минеральные соотношения в профилях выветривания:

*а* — монзонитов, *б* — анортозитов, *в* — амфиболитов.

Ка — кальцит; Гб — гибсит; Ил — ильменит.

Остальные условные обозначения те же, что для рис. 3 и 4.

по сравнению с 20—25% в первой зоне и 15—20% — в третьей [97]. Выносятся в основном щелочные и щелочноземельные элементы и кремнезем (рис. 6, 7, 8).

Зона полной каолинизации характеризуется господством каолинита — конечного, по нашему мнению, продукта

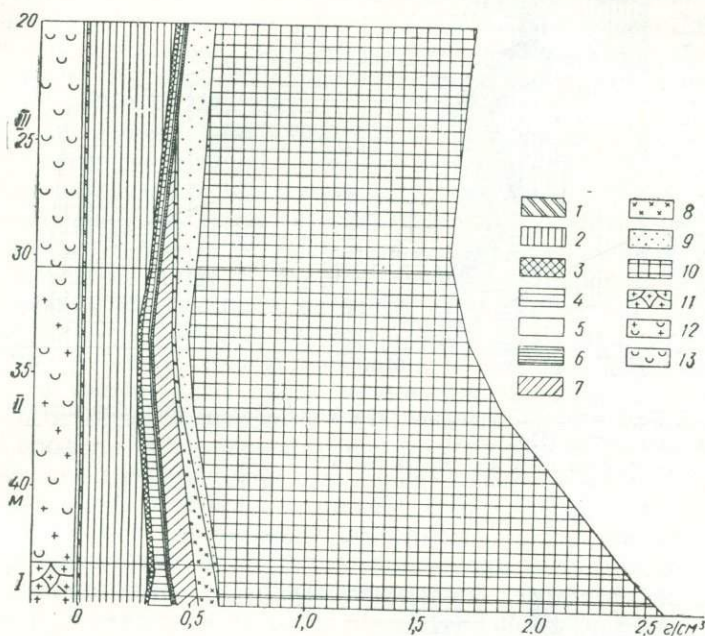


Рис. 6. Геохимический профиль коры выветривания коростенского гранита (Коростенский pluton):

1 — TiO<sub>2</sub>; 2 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 — FeO; 5 — MgO; 6 — CaO; 7 — K<sub>2</sub>O; 8 — Na<sub>2</sub>O; 9 — H<sub>2</sub>O; 10 — SiO<sub>2</sub>; 11 — зона начального разложения и интеграции; 12 — зона частичной аргиллитизации; 13 — зона полной каолинизации.

выветривания рассматриваемого типа. Помимо остаточных минералов, таких как кварц и акцессории, в низах зоны еще встречаются реликты калиевых полевых шпатов, а также гидрослюд ди- и триоктаэдрического ряда. Кроме того, здесь могут быть установлены примеси галлуазита и редко монтмориллонита. В зависимости от состава исходной породы в большем или меньшем количестве отмечаются дисперсные минералы гидроокислов железа. Мощность этой зоны изменяется от нескольких метров до 50 м, составляя в большинстве случаев 10—20 м. В этой зоне уже почти полностью вынесены щелочные и щелочноземельные элементы, значительная часть кремния. Наблюдается тенденция к выносу железа. Что касается алюминия, то, как правило, он остается в основной массе неподвижным, будучи связанным в каолините.

Зона аллитизации, или латеритизации (полного гидролиза), в коре выветривания кристаллических пород

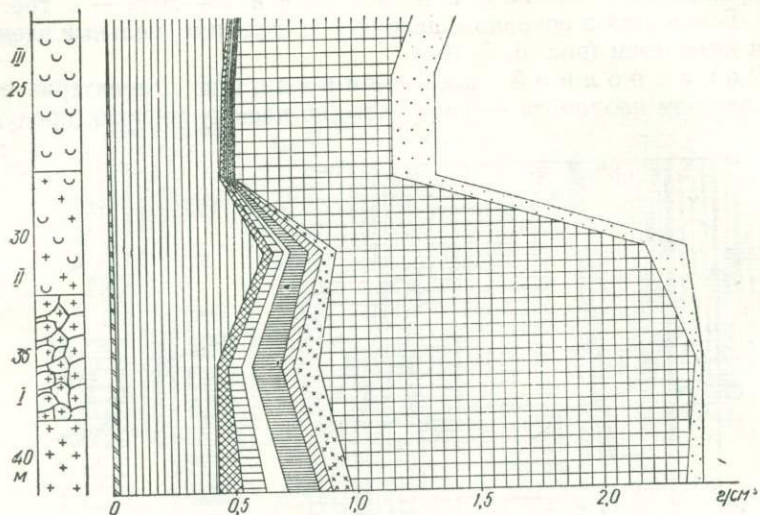


Рис. 7. Геохимический профиль коры выветривания амфибол-плагиоклазового гнейса (Побужье).  
Условные обозначения те же, что для рис. 6.

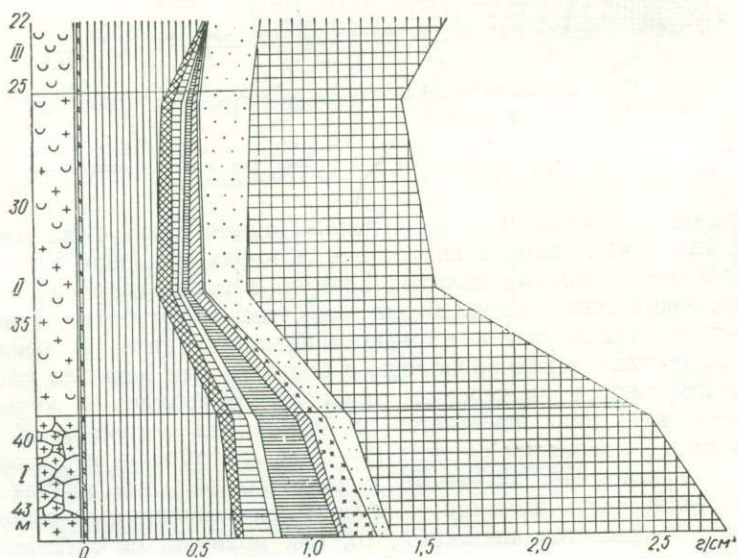


Рис. 8. Геохимический профиль коры выветривания анортозита (Волынский массив).  
Условные обозначения те же, что для рис. 6.

кислого ряда Украинского щита не выявлена. Лишь на отдельных, сравнительно небольших площадях коры выветривания габбро-лабрадоритов, амфиболитов, а также хлорит-роговообманковых сланцев в некоторых районах (Ингулецко-Днепровский, Корсунь-Новомиргородский) установлено образование профиля выветривания, венчающегося четвертой зоной — гидрогетит-гипбситовой. Наиболее детально изучены полные разрезы на Смелянском (кора выветривания габбро-лабрадоритов) и Высокопольском (кора выветривания амфиболитов) месторождениях латеритных бокситов [2, 3, 60, 62, 63, 132, 133].

1912

Состав и соотношение гипергенных минералов отдельных зон и, следовательно, минералогический тип профиля петрографически разных исходных пород определяются главным образом общими показателями — составом и количественным соотношением лейкократовых (в основном полевые шпаты, меньше мусковит и серицит) и меланократовых (биотиты, амфиболы, пироксены) породообразующих минералов в исходной породе. Поэтому все петрографические модификации пород, выделяющиеся по генетическому и структурно-текстурному признакам, но имеющие сходный минеральный состав, дают профили выветривания аналогичного или близкого минералогического типа. Название минералогического типа профиля выветривания отражает наиболее типичные в количественном и генетическом отношении гипергенные минералы его верхних зон (т. е. второй и третьей). Оно в известной мере характеризует также генетические особенности продуктов каолинизации в конкретном профиле: стадийное или непосредственное их образование, состав исходных минералов, возможные локальные условия образования и т. п. Изученные профили выветривания каолиновой коры кристаллических пород северо-западной, центральной и юго-восточной частей УЩ (Вольнь, Среднее и Верхнее Побужье, Приднепровье, Приазовье) подразделяются на четыре основных минералогических типа:

**I. Собственно каолининовый**, характеризующийся полным господством каолинита. Спорадически, в ничтожном количестве встречается галлуазит. Допускается незначительная примесь гидрослюда три- и диоктаэдрического ряда в нижних зонах. В исходных породах, на которых формируется профиль каолининового типа, преобладают полевые шпаты обоих рядов при небольшом содержании биотита и мусковита (серицита). Встречен на пегматитах, порфириовидных, аплитно-пегматоидных, щелочных гранитах, плагиогранитах, альбититах.

**II. Гидрослюдисто-каолининовый** тип отличается наряду с господством каолинита возрастанием роли гидрослюдистых минералов и возможным появлением незначительных примесей монтмориллонита. Для исходных пород свойственно прежде всего повышенное содержание породообразующих слюд — обычно биотита, реже, в случае интенсивной серицитизации плагиоклазов — серицита, продукты гидратации которых являются основным отлич-

тельным признаком профилей выветривания этого типа от профилей первого типа (см. рис. 3). Увеличение содержания биотита в исходной породе сопровождается увеличением содержания дисперсных гидроокислов железа в верхних зонах. К этому типу относятся профили выветривания на многих разновидностях гранитов (чудново-бердичевских, коростенских, житомирских, токовских и др.), на биотит-плагиоклазовых гнейсах и мигматитах.

**III. Монтмориллонит-каолиновый** тип объединяет профили, характеризующиеся не только постоянным наличием монтмориллонита в зоне частичной аргиллизации, но и возросшим его количественным содержанием иногда до породообразующего значения. В то же время здесь несколько уменьшается роль каолинита, приобретающего доминирующее значение в верхней, третьей зоне за счет каолинизации стадийных гипергенных слоистых силикатов (см. рис. 4). Часто устойчиво или заметно возрастает содержание галлуазита, гидрохлорита, карбонатов, гидроокислов железа. В исходных породах, на которых образуется профиль выветривания такого типа, происходит в целом уменьшение содержания полевых шпатов (особенно калишпатов) и слюд наряду с возрастанием примеси темноцветных минералов (амфиболов, пироксенов, хлоритов), наличие которых уже постоянно, что отражается на минеральном составе пород коры выветривания. Распространен на чарнокитах, собитах, гранодиоритах, амфибол-пироксен-плагиоклазовых гнейсах, монцонитах, некоторых сиенитах, анортозитах.

**IV. Гетит-(гидрохлорит)-монтмориллонит-каолиновый** тип профилей отличается от упомянутых возрастанием породообразующего значения монтмориллонита, гидрохлорита, гетита, особенно в переходной зоне, и соответственно уменьшением содержания каолинита (см. рис. 5). Нередко отмечается джефферизит и вермикулит, а также минералы свободного глинозема и карбонаты. К этому типу относятся профили выветривания на габбро-анортозитах, габбро-диабазам, габбро-перидотитах, габбро-монцонитах, габбро-норитах, амфиболитах, скарноидах, хлорит-амфиболовых сланцах.

Для сравнительного исследования каолинов были привлечены профили выветривания габбро-анортозитов и амфиболитов, относящихся к гетит-гибсит-каолинит-монтмориллонитовому минералогическому типу (Смелянское и Высокопольское месторождения латеритных бокситов).

Распространение профилей выветривания каждого типа определено развитием соответствующих разновидностей материнских пород в пределах УЩ и степенью сохранности коры выветривания в том или ином районе (см. рис. 2).

В широком геологическом понимании термин «первичные каолины» может служить синонимом верхней третьей зоны каолинового профиля выветривания кристаллических пород и реже — предпоследней третьей зоны латеритного профиля.

Минералогический состав каолинов, несмотря на относительную простоту и кажущуюся монотонность, играет решающую роль как в вариации их физико-химических и технологических свойств, так и сортности и, следовательно, в выборе того или иного способа обогащения сырья. Состав, особенности и количественное соотношение породообразующих минералов в каолинах во многом зависят от их генетической истории и в первую очередь (в случае первичных каолинов) от минерального состава исходных пород. Поэтому промышленное значение имеют в настоящее время те каолины, которые образовались на породах кислого, гранитоидного состава (гранитах, аплитах, пегматитах, мигматитах, биотит-плагиоклазовых гнейсах)<sup>1</sup>.

### Остаточные породообразующие минералы

**Кварц** — один из основных минеральных компонентов кристаллических пород гранитоидного ряда, гнейсов и других, сохраняет свою породообразующую роль в первичных каолинах, образованных по этим породам. Содержание кварца в них довольно высокое. В зависимости от характера материнской породы в наиболее известных промышленных каолинах оно изменяется обычно от 15 до 40% (Глуховецкое месторождение), хотя в редких случаях может снижаться до нескольких процентов в каолинах по плагиоклазитам или кварцевым сиенитам и подниматься до 50% в каолинах по отдельным разновидностям гранитов. Естественно, что в каолинах по бескварцевым щелочным и основным породам кварца практически нет. В исходных породах он отмечается в ксеноморфных зернах неправильной формы размером от 0,2—1,0 (гнейсы) до 5 мм (пегматоидные граниты). Иногда он претерпевает заметные изменения под влиянием физических и химических агентов выветривания: растрескивается и распадается на более мелкие остроугольные обломки; частично растворяется с изменением контуров зерен на более сглаженные, овальные.

**Калиевый полевой шпат (микроклин, ортоклаз)** — один из распространенных породообразующих минералов большинства маг-

---

<sup>1</sup> Первичные, причем бескварцевые, каолины образуются и при выветривании некоторых основных и щелочных пород (анортозитов, амфиболитов, сиенитов и др.). Однако, не удовлетворяя существующим требованиям основных потребляющих отраслей промышленности, в настоящее время они не учитываются как промышленные месторождения.

матических и метаморфических пород кислого ряда, входит в состав многих первичных каолинов нередко также в качестве породообразующего компонента.

На ортоклаз- и микроклинсодержащих гранитах и мигматитах, пегматитах и иногда сиенитах низы верхней зоны, а также верхняя часть второй (переходной) зоны профиля характеризуются наличием значительных количеств калиевых полевых шпатов; эта часть профиля часто выделяется в подзону «щелочных» каолинов, в отличие от верхней, получившей в практике геологоразведочных работ наименование подзоны нормальных или обычных каолинов.

Относительное обогащение этими минералами, содержание которых может достигать 20—35%, здесь происходит вследствие их повышенной устойчивости к выветриванию по сравнению с другими полевыми шпатами и особенно плагиоклазами, податливость которых гидролизу и разложению увеличивается по мере возрастания количества атомов алюминия.

В коренных породах микроклин и ортоклаз отмечаются в изометрических и неправильной формы зернах, а также в порфирированных выделениях и реже в мелких антипертитовых вросках. Размерность их зерен может варьировать от нескольких сотых до 20 и более миллиметров. В низах верхней каолиновой зоны профиля выветривания частично каолинизированный микроклин теряет свою прочность и значительно измельчается из-за широко развитой системы микротрещин и легкости раскалывания его в направлении совершенной спайности по (001) и (010). Концентрируется он в песчаной фракции главным образом в интервале от 0,2 до 0,56 мм.

### Остаточные акцессорные минералы

Большинство акцессорных минералов, встречающихся в каолинах, являются реликтовыми минералами, унаследованными от исходных кристаллических пород вследствие их относительно большой устойчивости к агентам выветривания. Содержание их по сравнению с породообразующими минералами ничтожно и составляет от сотых долей до одного процента. В каолинах постоянно встречаются ильменит, рутил, анатаз, сфен, циркон, апатит. Редко и в единичных зернах установлены пирит, силлиманит, дистен, ставролит, монацит. Однако последний в отдельных случаях (каолины по чудново-бердичевским гранитам северо-западной части УЩ) может содержаться в несколько повышенных количествах. Комплекс акцессорных минералов в первичных каолинах определяется, естественно, материнскими породами. Так, в пределах Просяновского месторождения выделяются литологические различия каолинов, для которых характерно наличие монацита (на гранитах днепровско-токовского комплекса), ильменита и магнетита. Для каолинов Синельниковского месторождения, образовавшихся по гранодиоритам, типичны титано-магнетит и циркон, а для Екатеринов-

ского месторождения в Приазовье (по гранитам) — ксенотим, циркон, пирохлор.

Каолины, представляющие собой верхнюю зону коры выветривания лабрадоритов, анортозитов, габбро-норитов (Житомирская, Киевская и Кировоградская области), нередко содержат ильменит, реже титанит и рутил.

С точки зрения сортности каолинов особого внимания среди акцессорных минералов и новообразованных заслуживают титаносодержащие минералы, поскольку качество данного сырья находится в обратной зависимости от содержания этого компонента, а также окиси железа. Не вызывает сомнения то, что основная масса титана в каолинах находится в минеральных формах, представленных акцессорными рутилом, анатазом, сфеном, ильменитом, а также гипергенными рутилом (сагенитом) и лейкоксеновидными разновидностями, хорошо наблюдаемыми в алевритовой фракции каолинов [124]. Более сложно определить минеральные формы титана, ассоциирующего с тонкодисперсным каолинитом при содержании двуокиси титана 1—3% и меньше, когда при обычном рентгенографическом анализе рефлексы титановых минералов не проявляются. Однако после разрушения структуры каолинита прокаливанием при 600°С на рентгенограммах обычно проявляются отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям в 3,51; 2,32; 1,890 и 1,695 Å, которые интерпретируются как рефлексы анатаза. Не исключая возможности изоморфного вхождения титана в малых количествах в структуру каолинита, на что косвенно указывают химические анализы (см. гл. I) и что, по-видимому, окончательно будет проверено низкотемпературной радиоспектроскопией, на основании опыта изучения украинских каолинов, мы склонны полагать, что в основной массе он находится в качестве самостоятельной минеральной фазы.

### Гипергенные и эпигенетические минералы

Здесь на первом месте, естественно, стоят минералы группы **каолинита** и в основном каолинит — доминирующий пороодообразующий минерал собственно каолинов. Количество каолинита в украинских первичных каолинах обычно составляет 55—60% веса породы. В «щелочных» каолинах доля каолинита уменьшается до 30—40%. В каолинах, образовавшихся по альбититам, габбро, лабрадоритам, амфиболитам и гнейсам, содержание каолинита резко возрастает из-за отсутствия кварца (до 90% и более).

Каолинит определяет важнейшие физико-химические и технологические свойства глинистой составляющей каолинов: дисперсность, пластичность, белый цвет в сыром и обожженном состояниях, огнеупорность, электроизоляционность, химическую инертность, высокое содержание глинозема и др. Каолинит, кроме того, — один из наиболее распространенных глинистых минералов зоны гипергенеза. Поэтому его изучению с позиций различных научных направлений посвящено огромное количество работ, часть которых упомя-

нута в последующих разделах. Различным аспектам исследования этого минерала посвящена основная часть настоящей работы, поэтому сколько-нибудь детальной характеристики каолинита мы здесь не приводим.

**Галлуазит** обычно спорадически встречается в каолинах как примесь. В каолинах, образовавшихся по кислым породам, он, как правило, довольно редко отмечается в виде отдельных рассеянных кристаллитов среди каолининовой массы только при электронномикроскопических наблюдениях в ничтожных количествах. Лишь в отдельных случаях он играет роль второстепенного и очень редко, в небольших масштабах основного породообразующего минерала (отдельные участки Турбовского месторождения каолина). Каолины, обогащенные галлуазитом, образуют отдельные прослои, линзы и другие тела, которые обычно приурочены к зонам нарушений и контактов пород, обуславливающих возникновение своеобразных условий формирования метаколлоидного минерала. Относительно широко распространен галлуазит в каолиновой коре выветривания пород основного состава, но особенно — в коре выветривания щелочных пород — нефелиновых сиенитов, мариуполитов и др. Здесь для него характерны мономинеральные восковидные, а в дегидратированном состоянии фарфоровидные выделения, выполняющие трещины и полости в исходной породе, а также в пределах отдельных породообразующих минералов, относительно хорошо сохранившихся. Форма выделений галлуазита, его структурные и текстурные особенности, соотношение с ассоциирующими минералами свидетельствуют о том, что он образовался главным образом за счет поступавших на место кристаллизации коллоидных растворов и гелей и в значительно меньшем масштабе в результате псевдоморфного замещения нефелина.

**Диккит и накрит** не обнаружены в каолинах, связанных с выветриванием кристаллических пород. Лишь каолины отдельных месторождений гидротермального генезиса могут содержать диккит в качестве основного породообразующего минерала, как это установлено при исследовании береговского каолина [115].

**Слюдистые минералы.** Промежуточное положение между первичными или остаточными минералами и вторичными или экзогенными занимают гидрослюды — продукты деградации слюд. В них обеднение катионами межслоевых промежутков, сопровождающееся гидратацией, происходит при сохранении основной структурной постройки. Как промежуточные продукты при каолинизации минералов исходных пород они встречаются преимущественно в самых нижних частях залежей первичных каолинов, образовавшихся по исходным породам, в которых слюды являются породообразующими минералами. Содержание гидрослюд может достигать 10% и более.

Поскольку в подавляющем большинстве случаев гидрослюды каолинов представляют собой продукты гидролиза и гидратации первичных слюд — биотита (флогопита) и мусковита (парагонита),

отличаются от них меньшим содержанием щелочей и большим воды, а в остальном имеют все основные черты слоистых алюмосиликатов, то наиболее удачными видовыми названиями можно считать термины «гидробиотит» и «гидромусковит». С кристаллохимической точки зрения они являются представителями двух структурных подгрупп — три- и диоктаэдрических слюд.

В первичных каолинах гидрослюды статистически чаще и в относительно большем количестве связаны с выщелачиванием и гидратацией биотита. Выветривание его до стадии гидробиотита сопровождается выносом межслоевых катионов и переходом  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , компенсирующим избыточные отрицательные заряды, которые возникают на поверхности тетраэдрических слоев. Это вызывает изменение минерала — оптических и некоторых других физических свойств. Дальнейшее выветривание биотита в зависимости от физико-химических условий среды ведет либо к непосредственному образованию псевдоморфоз каолинита [43, 175], либо к образованию этого минерала через стадии вермикулита и монтмориллонита [35, 57]. Содержащиеся в триоктаэдрических гидрослюдах железо и титан при их каолинизации, как правило, кристаллизуются в виде самостоятельных минеральных фаз — гетита и рутила (сагенита), часто образующих включения в каолините.

Продукты гидратации мусковита (серицита), реже парагонита сравнительно меньше распространены в первичных каолинах, за исключением случаев широкого развития серицитизации исходных пород. Некоторые исследователи [76, 92, 264] считают тонкозернистую слюду и гидрослюду этого типа (серицит и гидросерицит) неизменными стадийными минералами при каолинизации плагиоклазов, что в известной мере справедливо, если считать серицитизацию гипергенным процессом.

**Вермикулит** может находиться в некоторых первичных каолинах в ничтожных количествах, устанавливаемых лишь рентгенографически по наиболее интенсивным базальным рефлексам при пофракционном изучении породы. Здесь он образуется в качестве стадийного минерала или одного из компонентов смешаннослойного образования при выветривании триоктаэдрических гидрослюд.

**Монтмориллонит.** Минералы группы монтмориллонита нельзя считать характерными для каолиновой коры выветривания кислых пород. Однако они установлены в некоторых первичных каолинах, которые образовались по материнским породам, содержащим биотит, а также амфиболы и пироксены. Являясь стадийным продуктом при каолинизации этих минералов, монтмориллонит обычно встречается в незначительном количестве (один или несколько процентов).

**Другие гипергенные минералы.** Помимо слоистых силикатов к новообразованным минералам, содержащимся в небольших количествах, относятся: игольчатый рутил (сагенит), кристаллизующийся при выветривании титансодержащих биотитов; лейкоксен — продукт изменения ильменита; скрытокристаллический анатаз;

гематит, гетит, реже пирит и минералы свободного глинозема: Среди примесных минералов особого внимания заслуживают окислы железа и титана, т. е. минеральные формы этих элементов. Тесно ассоциируя с глинистой составляющей каолина, окислы железа и титана строго контролируют сортность последнего, а также предрешают пути его обогащения или отбеливания.

**Минералы гидроокислов железа в каолинах.** В отличие от коры выветривания основных и ультраосновных пород содержание гидроокислов железа в первичных каолинах, образовавшихся из кристаллических пород кислого ряда, обычно небольшое — один или несколько процентов. Сравнительно низкое содержание и дисперсное состояние затрудняют их изучение. К основным источникам гидроокислов железа в каолиновой коре выветривания относятся биотиты, хлориты, амфиболы, пироксены, гранаты, высвобождающие железо при каолинизации. Поэтому минеральный состав исходных пород при относительной инертности окисного железа в коре выветривания является определяющим фактором его содержания в каолинах. Гидроокислы железа, нередко кристаллизующиеся при старении гелей, образуют не только мельчайшие индивидуальные кристаллиты, но и субмикроскопические включения в каолининовых индивидах, а также, согласно Фриппа и Гастюш [166], пленки или мицеллярные поверхности, которые могут быть рентгеноаморфными. Находясь в тонкодисперсном или ультратонкодисперсном состоянии, они как бы импрегнируют каолиновую породу и придают ей желтоватый, иногда розоватый или светло-буроватый оттенок. Кроме того, ассоциируя с псевдоморфозами каолинита по меланократовым минералам, гидроокислы железа подчеркивают текстурные особенности породы. Представлены они преимущественно гетитом и гематитом.

Не исключая возможности вхождения очень малых количеств  $Fe^{3+}$  в каолинит, наш опыт минералогического изучения каолинов показывает, что железо в большей части все же образует самостоятельные минеральные фазы. Помимо рентгенографических данных об этом свидетельствует прямая зависимость цвета каолина от содержания окиси железа, растворение последней кислотами или более сложными реактивами [77, 278]. При наличии субмикроскопических включений гетита в сростках каолинитовых кристаллов удаление окиси железа из каолина растворением кислотами или другими реактивами может быть неполным.

**Минералы гидроокислов алюминия,** широко развитые преимущественно в верхней зоне профиля выветривания основных и ультраосновных пород при их латеритном выветривании, совершенно не характерны для каолинов, образованных на кислых породах.

Ассоциация бемита и гиббсита (гидраргиллита) с каолинитом не является запрещенной, но в строгом смысле слова она не является истинно парагенетической, а возникает вследствие изменения физико-химических условий, связанных, например, с колебанием уровня грунтовых вод или режима инфильтрации (см. гл. IV). Эта ас-

социация наблюдается в переходной зоне между каолином и бокситом во многих латеритных профилях выветривания основных пород. При размыве и переотложениях подобных продуктов выветривания не исключена возможность формирования месторождений вторичных каолинов, содержащих минералы свободного глинозема. К высокоглиноземистым каолинам относятся каолины Новоселицкого и Озернянского месторождений (УССР). В первом содержание свободного глинозема изменяется от десятых долей до 15—20%, достигая в отдельных случаях 40%. Некоторые исследователи полагают, что гидраргиллит здесь образовался на месте за счет каолинита в процессе формирования месторождения [48, 61].

**Эпигенетические минералы.** После формирования каолиновых залежей и перекрытия их осадочным чехлом в них могут происходить вторичные, наложенные или эпигенетические процессы минералообразования, связанные главным образом с инфильтрационными процессами. В зависимости от условий залегания и характера покрывающих осадков на отдельных месторождениях в верхней части каолиновых толщ наблюдается образование эпигенетических минералов — кальцита, сидерита, пирита, лимонита, халцедона [123].

#### Химизм каолинитов и каолинов

Теоретический химический состав минералов группы каолинита выражается формулой  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с идеальным соотношением 1 : 2 : 2 или структурной формулой  $\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8^*$ .

Судя по многочисленным данным химического анализа чистых или почти чистых мономинеральных образцов, изоморфные замещения ионов в каолиновых минералах, если и могут быть, то они весьма незначительные. Изоморфизм довольно широко распространен в триоктаэдрических структурных аналогах каолинита (например, в серпентине, амезите, шамозите, кронштедите), тогда как в каолините не отмечаются явные изоморфные замещения Al группой (Mg, Fe) с одновременным замещением кремния алюминием (или без него), приводящие к возникновению триоктаэдрических форм. Это, по существу, следствие известной тенденции к рафинации устойчивого алюмокремниевого сочетания при выветривании, ярко проявляющейся в каолинитовых минералах.

Получаемые результаты химических анализов всегда несколько отличаются от теоретического содержания химических компонентов вследствие незначительного отклонения содержаний кремнезема, глинозема и конституционной воды от идеального, а также наличия других элементов, которые могут обуславливать отклонение (табл. 1).

Калий, натрий, кальций, железо, магний, титан, вообще говоря, чужды для каолинитовых минералов идеального состава. Одна-

\* Исключение, как известно, составляет гидратированный галлуазит, имеющий дополнительные четыре молекулы межслоевой воды.

ко наличие этих элементов в результатах анализов природных каолинитов может быть обусловлено либо изоморфными замещениями, либо минеральными контаминациями. Частая неоднозначность химических анализов вызвана очень малыми содержаниями этих элементов, при которых самостоятельные минеральные фазы практически неопределимы. Средние содержания малых компонентов, определенные по многим имеющимся в литературе химическим анализам каолинита, составляют (в %):  $TiO_2$  — 1,0;  $Fe_2O_3$  — 0,5;

Таблица 1

Химический (%) и ионный составы некоторых известных каолинитов

Компонент	Каолинит						
	Теоретический состав	Кеокук (США) [222]	Просиновское месторождение	Глуховецкое месторождение	Пугу-Д (Танзания) [257]	Пугу-К (Танзания) [257]	Ямайка [290]
$SiO_2$	46,5	46,40	45,08	45,52	44,59	48,14	44,87
$TiO_2$	—	—	0,08	Следы	1,38	0,76	1,04
$Al_2O_3$	39,6	39,52	38,84	38,91	38,12	35,74	36,32
$Fe_2O_3$	—	0,09	0,21	0,20	1,43	1,45	0,35
$FeO$	—	—	—	Следы	—	—	Не опр.
$MgO$	—	0,15	0,68	0,65	0,06	0,11	0,14
$CaO$	—	0,23	0,28	0,14	0,10	0,19	—
$Na_2O$	—	0,09	0,16	0,42	0,12	0,04	0,18
$K_2O$	—	0,01	0,05	0,08	0,08	0,14	0,23
$P_2O_5$	—	—	0,12	0,06	Следы	—	Не опр.
$SO_3$	—	—	0,12	0,06	0,09	0,05	Не опр.
$H_2O^+$	13,9	13,90	14,20	13,88	13,91	13,14	13,60
$H_2O^-$	—	—	0,40	0,28	0,71	0,48	1,42
Сумма	100	100,39	100,22	100,33	100,59	100,14	98,15

Расчет на 1/2 элементарной ячейки

Октаэдрические слои

Al	2,00	1,99	1,96	1,99	1,958	1,957	1,906
$Fe^{3+}$	—	—	0,01	0,01	0,039	0,037	0,013
Mg	—	0,01	0,03	—	0,003	0,005	0,010
Ti	—	—	—	—	—	—	0,036
					2,000	1,999	1,965

Тетраэдрические слои

Si	2,00	2,00	1,97	1,99	1,982	1,991	2,002
Al	—	—	0,03	0,01	0,018	0,009	—
					2,000	2,000	

Анионы

O	5,00	5,00	5,00	5,00	5,000	5,000	5,000
OH	4,00	4,00	4,00	4,00	4,122	4,042	4,000

FeO — 0,1; MgO — 0,15; CaO — 0,3; Na<sub>2</sub>O — 0,3; K<sub>2</sub>O — 0,5 [29]. Кальций, частично магний, натрий и калий являются адсорбированными (обменными) катионами или входят в состав примесных глинистых минералов, например гидрослюд и монтмориллонитов. Титан, железо и магний могут находиться главным образом в индивидуальных минеральных фазах или в какой-то мере изоморфно замещать (Al)<sup>VI</sup>, а титан и (или) Si<sup>IV</sup>. О возможности вхождения некоторых элементов в небольших масштабах в структуру каолинита свидетельствуют специальные исследования химического состава каолинитов и каолинитовых глин [257, 290].

В табл. 1 приведен ионный состав каолинитов, рассчитанный по кислородному методу на основании результатов химических анализов. При абсолютной мономинеральности фракций такие расчеты свидетельствуют о возможности изоморфных замещений в каолинитах. Однако это условие не может быть гарантировано, и многое зависит от точности учета минеральных примесей. Так, если химические анализы каолинитов из Пугу [257] были скорректированы на содержание кварца, анатаза и незначительных количеств ортоклаза, гетита и гипса, то анализ ямайского каолинита был рассчитан после внесения поправки на мусковит [290]. Весьма показателен не нуждающийся в корректировке химический состав очень чистого, структурно совершенного каолинита из слоя варшавской толщи близ Кеокук, штат Йова (США), предложенного в качестве стандартного образца [222]. Пересчет его химического состава на кристаллохимическую формулу показал почти полное совпадение вычисленных коэффициентов с теоретическими. Довольно близок к теоретическому химический состав наиболее чистой разности каолинита Глуховецкого месторождения.

Исследованные каолиниты (фракции меньше 0,001 мм), не содержащие чувствительных для рентгенографического и термического анализов минеральных примесей, характеризуются химическим составом, приведенным в табл. 2. Они отобраны из профилей выветривания различных минералогических типов. Результаты в таблице расположены в порядке уменьшения степени упорядоченности их кристаллической структуры, о чем можно судить по величинам индекса упорядоченности, указанным в нижней строке. Поскольку химический анализ устанавливает помимо кремнезема, глинозема и конституционной воды наличие других химических компонентов, причем в относительно небольших количествах, то остается предполагать два случая: либо эти элементы, т. е. Ti, Fe, Mg, входят в каолинит как изоморфные примеси, либо они находятся в иных минеральных фазах, содержание которых выходит за пределы чувствительности применяемых методов идентификации. В таблице приведены результаты пересчетов для обоих случаев. Приведены вычисленные коэффициенты для катионов с допущением, что Ti, Fe, Mg входят в октаэдрические слои, а при дефиците кремния — он компенсируется Al<sup>IV</sup>. Такие замещения приводят к нарушению общего баланса зарядов, который при расчете принято уравнивать

### Химический (%) и ионный составы каолинитов из профилей выветривания

Компонент	Минералогический тип					
	II 2007/3	I 2011/2	I 2011/3	IV 580/8	III 240/8	III 236/7
SiO <sub>2</sub>	45,38	45,70	45,63	43,48	45,10	43,90
TiO <sub>2</sub>	0,34	0,08	0,09	1,90	0,09	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39,59	39,19	38,39	38,33	38,63	38,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,46	0,70	0,80	0,82	0,32
FeO	—	0,03	—	0,72	0,05	0,05
MgO	0,20	0,09	0,15	0,05	0,20	0,09
CaO	0,09	0,16	0,09	0,23	0,44	0,37
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,05	0,10	0,05	0,05	0,10
K <sub>2</sub> O	0,16	0,44	0,40	Следы	0,06	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,08	0,09	0,07	0,08	0,10
SO <sub>3</sub>	0,05	0,07	—	0,22	0,07	0,45
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	14,12	13,67	13,65	13,82	14,14	14,98
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,26	0,42	0,65	0,20	0,65	0,60
Сумма	100,31	100,44	99,94	99,85	100,37	100,08

#### Расчет по катионному методу

##### Октаэдрические слои

Al	3,97	3,96	3,94	3,81	3,88	3,96
Fe <sup>3+</sup>	0,01	0,03	0,04	—	0,05	0,02
Fe <sup>2+</sup>	—	—	—	0,05	—	0,004
Mg	—	0,01	0,02	0,01	0,05	0,01
Ti	0,02	—	—	0,12	0,01	0,004

##### Тетраэдрические слои

Si	3,93	3,96	3,98	3,83	3,92	3,89
Al	0,07	0,04	0,02	0,17	0,08	0,11

##### Анионы

O	9,95	9,97	9,95	9,74	9,87	9,87
OH	8,05	8,03	8,05	8,26	8,13	8,13

##### Без учета изоморфных примесей

Si	3,94	3,98	4,02	3,92	3,98	3,91
Al	4,06	4,02	3,98	4,08	4,02	4,09
ИУ	1,65	0,89	1,11	0,93	0,80	0,65

## различных минералогических типов

и номер образца

III 11099/2	IV 2435/2	I 30/1	III 12371/1	III 12337/2	II 10/4
44,78	45,35	46,02	45,52	43,73	45,09
0,24	0,09	0,64	0,90	0,90	0,10
37,33	36,75	36,59	37,11	38,71	36,12
1,19	0,95	1,72	0,85	0,32	2,79
0,10	0,14	0,05	0,14	0,05	—
0,07	0,20	0,07	0,04	0,20	0,07
0,44	0,37	0,37	0,23	0,09	0,16
0,03	0,03	0,03	0,07	0,05	0,03
0,06	0,08	0,16	0,16	0,05	0,26
0,08	0,05	0,05	0,04	0,09	0,04
0,22	0,07	0,02	—	0,26	0,02
14,23	13,91	13,86	13,90	14,84	14,14
1,48	1,71	0,76	0,86	1,14	1,04
100,25	99,70	100,41	99,82	100,43	99,86

3,89	3,86	3,95	3,86	3,89	3,79
0,09	0,06	—	0,06	0,02	0,19
—	0,01	—	0,01	—	—
0,01	0,03	0,01	0,01	0,03	0,01
0,01	0,006	0,04	0,06	0,06	0,006

3,98	4,04	3,98	4,01	3,86	4,01
0,02	—	0,02	—	0,14	—

9,96	10,03	10,11	10,02	99,0	10,02
8,04	7,97	7,89	7,98	8,10	7,98

4,04	4,09	4,00	4,08	3,91	4,11
3,97	3,91	4,00	3,92	4,09	3,88

0,75	0,55	0,55	0,47	0,46	0,45
------	------	------	------	------	------

взаимными замещениями О и ОН, а в действительности это достигается за счет обменного комплекса. Кроме того, приведены коэффициенты для кремния и алюминия, рассчитанные из допущения, что все другие катионы входят в состав минеральных примесей. Соотношение коэффициентов, рассчитанных для второго случая, в общем довольно близко к теоретическому, но у некоторых каолинитов заметно варьирует в обе стороны, т. е. здесь наблюдается два варианта.

В первом варианте коэффициент для кремния меньше 4,00, а для алюминия — больше 4,00, что может быть обусловлено либо небольшой примесью минералов свободного глинозема, либо дефицитом кремния<sup>1</sup>. В последнем случае предполагается заполнение вакансии тетраэдрического слоя  $Al^{IV}$ , и для вхождения в структуру каолинита иных катионов нет необходимости. По-видимому, это объяснение справедливо для образцов каолинитов 2007/3, 2011/2, образовавшихся в коре выветривания кислых лейкократовых пород, где исключается наличие минералов свободного глинозема, и в меньшей степени — для образцов 236/7, 240/8 (из коры выветривания анортозита) и 12337/2 (из коры выветривания амфиболового гнейса). Аналогичное соотношение компонентов в образце 580/8 из полного профиля выветривания амфиболита следует объяснить наличием мизерных количеств гиббсита.

Во втором варианте коэффициент для кремния больше 4,00, а алюминия — меньше 4,00. Увеличение коэффициента у кремния на 0,10 по сравнению с теоретическим отвечает увеличению содержания кремнезема в пробе на ~2,2% или уменьшению содержания глинозема на близкую величину. Поэтому, если не обнаруживается свободный кремнезем, который находится в описываемых образцах обычно в виде кварца, и нет аморфной фазы, то такое соотношение основных катионов следует объяснить дефицитом алюминия. В этом случае предположение о вхождении в октаэдрическом слое наряду с алюминием других катионов, в частности  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ , вполне оправдано (обр. 2435/2, 11099/2, 12371/1, 10/4 — табл. 2; одна из разновидностей каолинита Просьяновского месторождения, каолиниты Ямайки, Кеокука (США) и Пугу (Танзания) — табл. 1).

Обращает на себя внимание тот факт, что изоморфные замещения устанавливаются (более или менее уверенно) химическим путем лишь в структурно неупорядоченных каолинитах. Структурные формулы упорядоченных каолинитов Глухорецкого и Просьяновского месторождений из коры выветривания гранитов и пегматоидных гранитов соответственно весьма близки к теоретической (см. табл. 1), даже без корректировки на неуловимые возможные примеси. Об отсутствии химически устанавливаемых изоморфных замещений в структурно совершенных каолинитах свидетельствует также упоминавшийся выше каолинит из Кеокука, химический состав которого почти абсолютно совпадает с теоретическим, а структура, су-

<sup>1</sup> Маловероятно, чтобы имели место обе причины одновременно.

дя по имеющимся данным [287], является едва ли не самой совершенной среди известных каолинитов. Как следует из данных расчетов ионного состава (табл. 2), незначительные изоморфные замещения и главным образом кремния алюминием в тетраэдрическом слое можно приписать весьма совершенному каолиниту (обр. 2007/3) и менее совершенным (обр. 2011/2, 2011/3, 580/8, 236/7, 30/1).

С уменьшением степени упорядоченности относительно более существенными являются изоморфные замещения алюминия в октаэдрическом слое на  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , возможно и  $Ti^{4+}$ . В первую очередь это относится к анализированным относительно несовершенным каолинитам, представленным образцами 11099, 2435/2, 1237/1, 10/4. По всей вероятности, заметные изоморфные замещения и неупорядоченность структуры каолинита взаимосвязаны. Аналогичные данные о наличии изоморфных замещений именно в неупорядоченном каолините, а также весьма неупорядоченном каолините типа «файр-клей» были получены ранее [225, 256, 290, 291]. Поскольку такие замещения должны нарушать электронейтральность каолинитовой структуры, то полагают, что это обуславливает повышенную емкость обменных оснований (е. о. о.) [257]. Более того, некоторые исследователи считают, что ионы-компенсаторы в каолинитах типа «файр-клей» входят в межпакетное пространство, чем вызывают особого рода неупорядоченность, отражающуюся на некотором увеличении базального межплоскостного расстояния, возможном возникновении неинтегральной (001) серии рефлексов и на потере способности к интеркаляции, т. е. формированию органо-каолинитовых межслоевых комплексов, что характерно для упорядоченных каолинитов [143, 256].

Радиоспектроскопическими исследованиями устанавливаются незначительные изоморфные замещения  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  в октаэдрических слоях каолинита [144, 154, 233], но и здесь при относительно огромной чувствительности методов чистота исследуемого материала должна играть решающую роль при доказательстве однозначности выводов, поскольку в аналогичной октаэдрической ситуации  $Fe^{3+}$  может быть и в составе гидрослюды или монтмориллонита, находящихся в пробе в очень малой невыявляемой примеси.

Особенности минерального состава тех или иных каолинов (количественное соотношение основных породообразующих минералов, наличие и содержание минералов-примесей) определяют их валовой химический состав, характеризующийся небольшим перечнем, но довольно широким изменением содержаний петрогенных химических компонентов. Химический состав первичных каолинов некоторых промышленных месторождений УЩ изменяется в пределах (%):  $SiO_2$  — 50—75;  $Al_2O_3$  — 17—40;  $Fe_2O_3$  — 0,2—2,5;  $TiO_2$  — 0,2 — 2,0;  $CaO$  — 0,1—2,0,  $K_2O$  — 0,3 — 2,0;  $Na_2O$  — 0,1—1,0; п. п. п. — 3,5—13.

Как минеральный, так и химический составы каолинов определяются в первую очередь минеральным и химическим составами материнских пород. Поэтому, несмотря на развитие каолиновой ко-

ры выветривания на самых разнообразных по составу изверженных и метаморфических комплексах докембрийского фундамента, в настоящее время промышленное значение имеют лишь те каолины, которые образовались на породах кислого, гранитоидного состава (гранитах, аплитах, пегматитах, мигматитах, биотит-плагиоклазовых гнейсах) и содержат допустимый минимум вредных химических компонентов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и некоторых других). Не говоря уже о каолинах из коры выветривания основных пород, в значительной степени контаминированных окислами железа и титана, отмечаются существенные вариации содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в каолинах, образовавшихся по породам гранитоидного ряда, что, несомненно, вызвано различным содержанием первичных Fe-содержащих минералов. Большинство гранитов характеризуется невысоким содержанием железа. По данным М. Н. Ивантишина [45], содержание общего железа следующее (в %): в гранитах чудново-бердичевского комплекса — 4,39; в розовых пегматоидных гранитах — 0,91; в гранитах Кировоградско-житомирского комплекса — 1,91; в порфировидных биотитовых гранитах — 2,60; в щелочных гранитах — 2,27; в екатериновских и каменногильских гранитах — 1,77. Содержание общего железа значительно возрастает в гранодиоритах (до 3,5%), в близких по составу к гранитоидам разновидностях гнейсов, мигматитов (3,90—5,10%) и в породах граносиенитового комплекса (до 7,30%). Важнейшим показателем качества каолинов является содержание в них  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (красящих окислов). В потребительском отношении различают каолины железистые, с содержанием окиси железа в сырце более 0,5% по валовым пробам, и маложелезистые [123]. По содержанию двуокиси титана выделяют титанистые каолины (содержащие  $\text{TiO}_2$  более 0,5%) и малотитанистые. Повышенное содержание титана имеют каолины по гнейсам (Просьяновское и Глуховецкое месторождения), гранодиоритам (Синельниковское месторождение) и габбро-норитам и лабрадоритам.

Влияние минерального состава материнских пород очень сильно сказывается и на соотношении основных петрогенных химических компонентов. Так, бескварцевые каолины, образованные при выветривании габбро-анортозитов, лабрадоритов, габбро-норитов, а также сиенитов, характеризуются относительно меньшим содержанием кремнезема и соответственно большим глинозема по сравнению с каолинами, образованными при выветривании гранитоидов. В этом отношении они близки к обогащенным и вторичным (естественно обогащенным) каолинам. Содержание и соотношение в них глинозема приближается к таковым у каолинита. В то же время для них характерны повышенные титанистость и железистость.

Наличие микроклина, реже ортоклаза или гидрослюд, обуславливает повышенное содержание  $\text{K}_2\text{O}$  (до 8%) и в меньшей степени  $\text{Na}_2\text{O}$  в «щелочных» каолинах. В профиле выветривания материнских пород, обогащенных этими минералами, содержание  $\text{K}_2\text{O}$ , обычно составляющее 3—4%, увеличивается в дресве до 6—7%, не-

сколько снижаясь затем в «щелочных» каолинах до 4—6%. В то же время в «щелочных» каолинах по сравнению с дресвой резко возрастает калиевый модуль ( $K_2O : NaO_2$ ). По этим особенностям «щелочные» каолины отличаются как от исходных пород, в которых калиевый модуль в 10—15 раз меньше в нижней части их коры выветривания, так и от нормальных каолинов, общая средняя щелочность которых меньше в 15—20 раз и более. Граница последних обычно отбивается резкой сменой содержания  $K_2O$  (1,5—2%) для щелочных каолинов по сравнению с нормальными (0,3—0,5%).

Таблица 3

Химический состав (%) литологических разновидностей каолина Глуховецкого месторождения

Окисел	Каолин по				
	кировоградским гранитам	чудново-бердичевским гранитам	биотит-плаггиоклазовым мигматитам	биотит-плаггиоклазовым гнейсам	пегматитным гранитам
$SiO_2$	68,55—68,73	60,62—71,32	64,47—67,27	64,47—65,3	67,43
$Al_2O_3$	22,31—22,76	20,56—27,74	22,89—24,83	22,56—25,02	22,89
$Fe_2O_3$	0,48—0,60	0,28—0,31	0,23—0,42	0,23—0,44	0,29
$TiO_2$	0,31—0,43	0,21—1,26	0,41—0,84	0,41—0,94	0,52
$CaO$	0,42—0,48	Следы—0,13	Следы—0,18	Следы—0,26	0,42
$MgO$	0,20—0,22	Следы—0,22	0,08—0,40	0,08—0,43	0,36
$K_2O$	0,23—0,26	0,05—0,15	0,17—0,67	0,17—0,67	0,15
$Na_2O$	0,04—0,15	0,12—0,13	0,7—0,14	0,07—0,14	0,11
П. п. п.	7,21—7,23	6,72—9,41	7,53—8,60	7,53—8,64	7,73
$H_2O^+$	0,19—0,82	0,13—0,46	0,45—0,58	0,45—0,58	0,35
$SO_3$	0,20—0,22	Следы—0,40	Следы—0,63	Следы—0,35	0,31

Химический состав первичных каолинов заметно варьирует не только в пределах одного месторождения, но и в пределах одноименной литологической разновидности. Примером этого могут служить данные многочисленных химических анализов каолинов Глуховецкого месторождения, образовавшихся по различным материнским породам (табл. 3).

Учитывая анхибиминеральный состав большинства каолинов и постоянство химического состава кварца и каолинита, можно определить количественное соотношение их в каолине, допустив при этом, что весь глинозем связан в каолините. Количество кварца будет равно общему количеству кремнезема за вычетом молекулярного количества, необходимого для удовлетворения теоретического соотношения этих двух окислов в каолините.

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАОЛИНИТОВ

НЕУПОРЯДОЧЕННОСТЬ СТРУКТУРЫ КАОЛИНИТА  
И ЕЕ ПРИРОДА

В настоящее время неупорядоченность структуры слоистых силикатов и, в частности, каолинита, достаточно изучена. Общей предпосылкой для возникновения наиболее распространенного типа дефектов слоистых структур глинистых минералов является то, что они характеризуются прочными связями между атомами в пределах одного слоя и сравнительно слабыми силами между самими слоями. Кроме того, довольно симметричное расположение атомов кислорода и группы (ОН) на поверхности прилегающих слоев, которое предопределяет возможность нескольких вариантов их взаимного сочетания, также благоприятствует относительному смещению или нарушению порядка чередования последовательных слоев. Вывод о беспорядочном смещении слоев каолиновой структуры параллельно оси  $b$  на величины  $nb_0/3$  основан на интерпретации особенностей дифракционных картин неупорядоченных каолинитов. На рентгенограммах каолинита с несовершенной структурой отмечается расширение, ослабление или исчезновение определенных групп рефлексов. Обычно это рефлексы  $(hkl)$  с индексом  $K \neq 3n$ . В то же время отражения с индексом  $k$ , кратным 3, остаются без изменений. Г. Бриндли и К. Робинсон [162] объяснили это явление беспорядочным смещением слоев вдоль оси  $b$ .

Смещение одного элементарного слоя структуры по отношению к примыкающему параллельно оси  $a$  или  $b$  в общем случае нарушает спаренность ближайших кислородов и гидроксильных групп. Однако в определенном случае связи O—ОН примыкающих пакетов могут быть сохранены. Например, смещения соседних пакетов вдоль оси  $b$  на расстоянии  $nb_0/3$ , равные целому кратному величине интервала между гидроксильными вдоль оси  $b$  (рис. 9), при котором они все еще будут ориентированы с тем же взаимоотношением. Можно полагать, что такое смещение возникает сравнительно легко, поскольку не требует заметного изменения энергии. В результате подобной линейной трансляции атомы Al и Si будут занимать статистически ряд положений в средней элементарной ячейке.

В базальном слое каолинового пакета гидроксильные группы расположены по трем строгим направлениям, ориентированным под

углом  $120^\circ$  друг к другу. Это означает, что наряду со смещением на  $nb_0/3$  слои могут быть развернуты на  $120^\circ$  по отношению друг к другу без изменения взаимоотношения гидроксильных групп и атомов кислорода смежных слоев. Однако положения атомов Al будут изменены, что вызовет диффузность многих рефлексов [238].

Электроннографическими исследованиями Б. Б. Звягин [38] показал, что в неупорядоченных каолинитовых структурах слои могут отличаться не только смещениями на  $nb_0/3$ , но и взаимной азимутальной ориентировкой. Беспорядочное чередование энантиоморфных модификаций каолинита является конкретным примером разворотов слоев или их групп в базальной плоскости, ведущих к нарушению строгой периодичности по  $c$  и общей разупорядоченности структуры <sup>1</sup>.

Другим фактором разупорядоченности структуры является отклонение формы элементарной ячейки каолинита от триклинной, обусловленное нарушением упорядоченности внутри слоя, вернее регулярности искажений, приводящих к триклинной ячейке. При многочисленных нарушениях слои могут располагаться в соответствии с моноклинной ячейкой. Согласно Б. Б. Звягину [38], форма элементарной ячейки и степень совершенства структуры, обусловленные соответственно упорядоченностью строения отдельных слоев и их взаимным расположением, изменяются независимо и в какой-то степени непрерывно. Соответственно сочетанию этих двух факторов разупорядочения структуры каолинита (нарушение периодичности вдоль оси  $c$  и псевдомоноклинизация ячейки), для каждого из которых различаются три категории, автор выделяет девять структурных форм каолинита [13, 38].

На примере исследования лизардита и кронштедита было убедительно показано [33, 269], что при интерпретации особенностей дифракционных картин монокристаллов с неупорядоченной каолиноподобной структурой и рассмотрении природы этих нарушений весьма целесообразно применение дислокационной теории [107]. Дислокации в структурах слоистых силикатов, и каолинита в част-

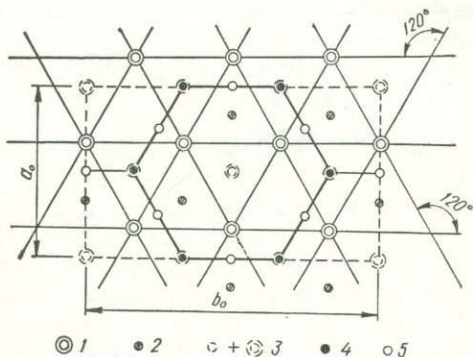


Рис. 9. Схематическое изображение каолинитового пакета в проекции на базальную плоскость:

1 — OH на высоте 4,31 Å; 2 — Al на высоте 3,25 Å; 3 — O+OH на высоте 2,19 Å; 4 — Si на высоте 0,60 Å; 5 — O на нулевой высоте.

<sup>1</sup> Одной из возможных причин нарушения строгого периода вдоль оси  $c$  является наличие отдельных кристаллизационных молекул воды в межслоевых позициях — в углублениях колец оснований тетраэдров [65, 73].

ности, могут возникать в результате сдвига сеток в пределах слоев и главным образом за счет смещения самих слоев по плоскости скольжения, совпадающей с плоскостью спайности. Структурные особенности слоистых силикатов, относительно слабые связи между слоями дают возможность полагать, что такой способ образования дислокаций реализуется сравнительно легко и поэтому наиболее вероятен. В структурах большинства слоистых силикатов, в том числе и каолинита, кратчайшие векторы, которые соединяют кристаллографически эквивалентные положения (в плоскости скольжения), являются потенциальными векторами скольжения  $a^{\pm}$   $[100]$ ,  $a^{\pm\pm}$   $[110]$  и  $a^{\pm\mp}$   $[1\bar{1}0]$  ( $a$  — величина модуля вектора Бюргера, равная параметру  $a_0$  элементарной ячейки; в квадратных скобках указаны направления единичных векторов) (рис. 10).

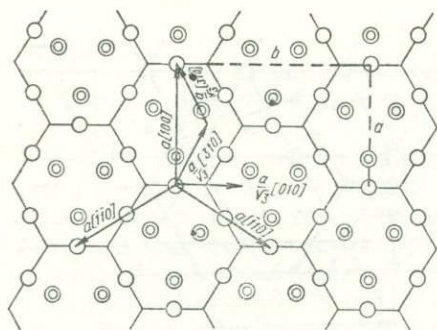


Рис. 10. Наиболее вероятные векторы Бюргера, соответствующие полным и частичным дислокациям в плоскости скольжения (001) каолинита.

диссоциировать на частичные дислокации с векторами Бюргера, лежащими также в плоскости скольжения. Исходя из особенностей структуры, принципа сохранения симметрии взаимного расположения слоев, равномерного объемного распределения катионов и попарного сближения О—ОН смежных слоев, В. А. Дриц [33] показал, что в структуре каолинита частичные дислокации могут образовываться только в том случае, когда их векторами Бюргера являются величины  $\frac{a}{\sqrt{3}} [310]^{\pm\pm}$ ,  $\frac{a}{\sqrt{3}} [3\bar{1}0]^{\pm\mp}$  и  $\frac{a}{\sqrt{3}} [010]^{\pm}$ .

При этом смежные слои в пределах дефектных областей между каждой парой дислокаций оказываются сдвинутыми именно на величину  $\pm 1/3 b_0$ , обсуждавшуюся ранее, с сохранением характера соединяющих их водородных связей О—ОН. Энергия каждой частичной дислокации при указанных векторах Бюргера будет составлять  $1/3$  энергии полной дислокации, поэтому диссоциация последних является энергетически выгодной.

Очевидно, в определенных условиях дислокации могут перемещаться и располагаться с образованием дислокационных стенок или субграниц в кристалле, относительно которых происходит некоторая разориентация его частей с образованием блоков. С этих позиций монокристаллы каолинита представляются в виде агрегатов блоков, симметрично развернутых вокруг осей, лежащих в

плоскости  $ab$  и разделенных дислокационными субграницами, перпендикулярными плоскости спайности. Такая модель строения кристаллов каолинита дает возможность объяснить своеобразное разделение рефлексов по форме в зависимости от индексов отражения [33].

Было бы ошибочно полагать, что неупорядоченность структуры каолинитов состоит лишь в беспорядочном смещении структурных слоев относительно друг друга, хотя эта причина наряду с другими возможными протяженными дефектами, по-видимому, является одной из основных, вызывающих изменение дифракционной картины. Интегральный эффект расширения рефлексов обусловлен как отклонением реальной структуры от геометрически идеальной модели, так и размерностью областей когерентного рассеивания.

#### КРИТЕРИИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КАОЛИНИТА

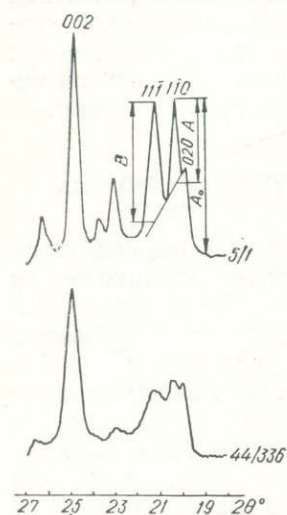
Критерии, позволяющие качественно оценить относительную степень упорядоченности структуры каолинитов по рентгенограммам, установлены Г. В. Бриндли [7]. Как уже указывалось, нарушение строгой периодичности вдоль оси  $c$  приводит к расширению и ослаблению в первую очередь рефлексов с  $k \neq 3n$ . Согласно Б. Б. Звягину [38], по мере возрастания количества нарушений и дальнейшей дифференциации кристаллита на более мелкие независимо рассеивающие для рефлексов с  $k \neq 3n$  зоны на электронограммах эти рефлексы исчезают, а отражения с  $k = 3n$  ослабляются, причем рефлексы с  $n = 0$  ослабляются в меньшей мере, чем с  $n \neq 0$ . Последние сохраняются до предельных степеней нарушения упорядоченности структуры [38].

Основываясь на проявлении этих категорий рефлексов, в различной мере чувствительных к смещению слоев в направлении оси  $b$ , рентгенографически также можно судить о степени упорядоченности структуры каолинитов. По аналогии намечается несколько категорий или градаций по разрешению рефлексов: 1)  $k \neq 3n$  (например,  $1\bar{1}0$  и  $1\bar{1}1$  при 4,37 и 4,17 Å соответственно); 2)  $k = 3n$ ,  $n \neq 0$  ( $13\bar{1}$  при 2,53 Å и  $13\bar{1}$ ,  $131$  при 2,29 Å, т. е. разрешение двух триплетных групп после 002) и 3)  $k = 3n$  при  $n = 0$ .

Форма элементарной ячейки каолинита рентгенографически устанавливается по разрешению рефлексов  $02l$ , в частности  $021$  и  $0\bar{2}1$ , и положению более интенсивного отражения  $0\bar{2}1$  (в случае ослабления рефлексов с индексом  $k \neq 3n$ ).

При сравнительном изучении многочисленных образцов каолинита совершенно необходим критерий, позволяющий более или менее объективно количественно или полуколичественно оценить относительную степень упорядоченности или «кристалличности» этого минерала. Естественно, такой критерий является косвенным и поверхностным по своему характеру, но его использование оправдано при таких исследованиях. Было предложено несколько спо-

способов определения показателя или индекса кристалличности, основанных на разрешении или отношении интенсивностей отдельных рефлексов на дифрактограммах. В. Джонс и Х. Маррей использовали для этой цели отношения интенсивностей рефлексов  $0\bar{2}1$  и  $060$  [218]. Метод нельзя назвать удачным, поскольку он не выявляет различия между каолинитами, более или менее близко стоящими по степени упорядоченности. Я. Втеленский и Ф. Купка [283] определяли степень упорядоченности по отношению интегральных интенсивностей  $I_{020} : I_{1\bar{1}0}$ , выделив по величине этого отношения три категории: а) каолиниты, средне и хорошо упорядоченные (3,82 — 1,61); б) мало и плохо упорядоченные (1,46 — 1,84); в) очень плохо упорядоченные и неупорядоченные (0,77—0,56). Л. Стох и В. Сикора [273] предлагают кроме этого отношения использовать отношение  $I_{020} : I_{1\bar{1}\bar{1}}$  как показатель упорядоченности.



В данной работе для сравнительного изучения каолинитов был использован достаточно чувствительный и апробирован-

Рис. 11. Схема определения степени упорядоченности каолинита [211]:

5/1 — совершенный каолинит Глуховецкого месторождения; 44/336 — неупорядоченный каолинит Турбовского месторождения.

ный метод определения относительной степени упорядоченности этого минерала по отношению интенсивности рефлексов  $1\bar{1}0$  и  $11\bar{1}$ , позволяющий приблизительно количественно оценить интегральный эффект разупорядоченности [152]. По этому методу определяется отношение суммы высот пиков  $1\bar{1}0$  и  $11\bar{1}$  над линией, проведенной из граничной точки между пиками  $020$ — $1\bar{1}0$  к уровню фона после пика  $11\bar{1}$ , к общей интенсивности от фона перед рефлексом  $020$  до максимума  $1\bar{1}0$  (рис. 11). В соответствии с принятыми на рисунке обозначениями индекс упорядоченности равен  $\frac{A+B}{A_0}$ . С возрастанием степени упорядоченности структуры вследствие относительно меньшего количества беспорядочных сдвигов слоев разрешение рефлексов  $1\bar{1}0$  и  $11\bar{1}$  улучшается, что отражается на глубине промежутков между соответствующими пиками на дифрактограмме и увеличивает их измеряемые высоты  $A$  и  $B$  (рис. 11). В результате величина определяемого индекса упорядоченности возрастает. С уменьшением совершенства кристаллической структуры она стремится к нулю из-за ухудшения разрешения указанных рефлексов. Индекс упорядоченности, определяемый по этому методу, на дифрактограммах, полученных при оптимальных условиях, варьирует от 1,65 — для

вполне упорядоченных каолинитов до 0 — для неупорядоченных. Аналогичные исследования типичных образцов каолинитов выполнены по электронограммам от наклонных текстур. Основными критериями формы ячейки и упорядоченности структуры служили степень расщепления и разрешения рефлексов  $02l$  и  $11l$  первого эллипса, рефлексов  $13l$  и  $20l$  второго эллипса, величина промежуточного фона между ними, а также многочисленность серии рефлексов  $06l$  и  $33l$  на электронограммах от наклонных текстур [38].

#### СТРУКТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ КАОЛИНИТА В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

Определение относительной степени упорядоченности структуры каолинитов из коры выветривания УЩ проводилось до настоящего времени спорадически, в основном на образцах, представляющих отдельные промышленные месторождения каолинов [13, 43, 64, 110] и лишь в единичных случаях — профиль выветривания основных пород [65, 80, 113]. Поскольку эксплуатирующиеся промышленные месторождения являются, по существу, хорошо развитой и сохранившейся верхней зоной профиля выветривания кристаллических пород кислого гранитоидного состава, то имеющиеся сведения по этому вопросу распространяются на относительно узкий, ограниченный круг объектов и поэтому носят более или менее частный характер.

Сравнительное изучение многочисленных образцов каолинита из профилей выветривания самых различных исходных пород УЩ, а также различных зон и подзон одних и тех же профилей показало значительную вариацию относительной степени совершенства их кристаллической структуры (рис. 12). Индекс упорядоченности (ИУ) исследованных каолинитов изменяется от 0 до 1,65. Судя по разрешению характерных рефлексов  $0\bar{2}1$  и  $021$ , а также по их положению, особенно более интенсивного отражения  $0\bar{2}1$  (в случае ослабления рефлексов с  $k \neq 3n$ ), все они характеризуются триклинной элементарной ячейкой. При сопоставлении каолинитов из различных профилей выветривания выявляется прежде всего общая связь между относительной степенью упорядоченности структуры каолинитов и характером исходной породы, в коре выветривания которой они образовались. На гистограмме распределения генеральной совокупности значений ИУ всех исследованных образцов каолинита по их величине совершенно четко и однозначно вырисовываются два максимума, соответствующие значениям 0,70 — 0,80 и 1,20 — 1,40 (рис. 13,а). Эти два максимума, выявляющие неоднородный характер генеральной совокупности, соответствуют двум основным генетическим группам каолинитов, т. е. образовавшимся в коре выветривания основных и кислых пород соответственно. Комбинированный характер диаграммы распределения частостей генеральной совокупности хорошо виден при наложении на нее диаграммы, отвечаю-

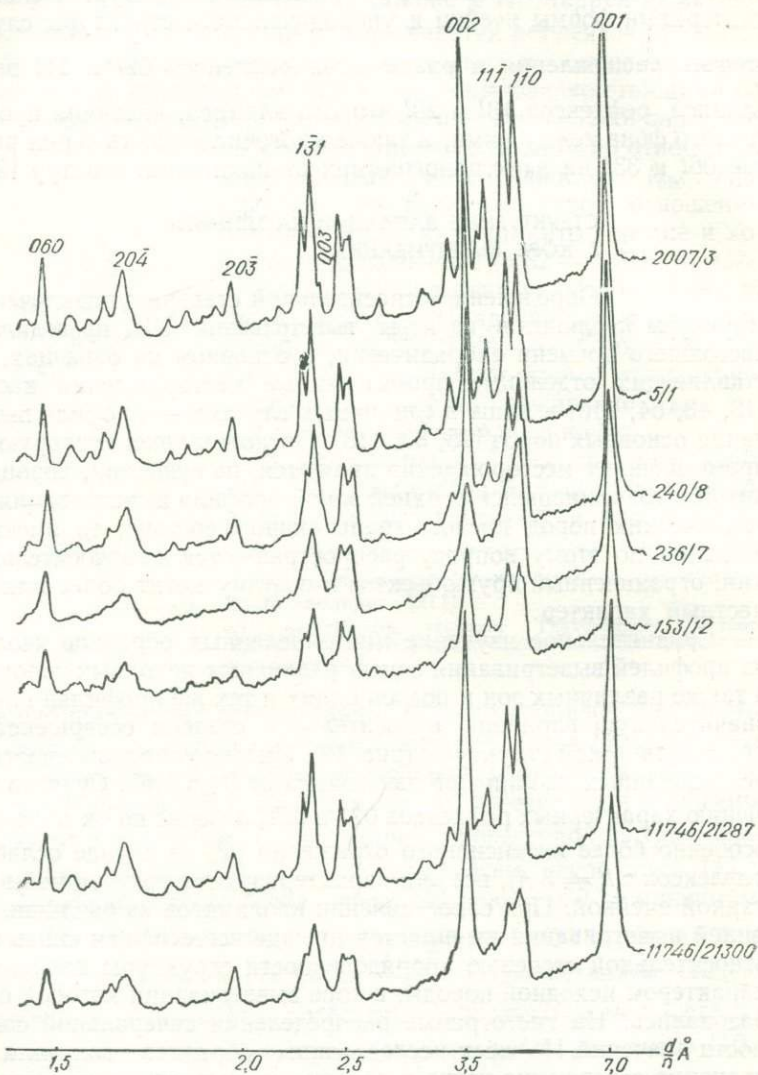


Рис. 12. Дифрактограммы каолинитов различной степени структурной упорядоченности из профилей выветривания I (обр. 5/1), II (обр. 2007/3), III (обр. 240/8, 236/7) и IV (обр. 153/12, 11746/21287; 11746/21300) минералогических типов.

Рис. 13. Гистограммы распределения каолинитов по величине индекса упорядоченности: *a* — генеральная совокупность (заштриховано — совокупность каолинитов из профилей выветривания основных пород); *б* — совокупность каолинитов из профилей выветривания кислых пород.

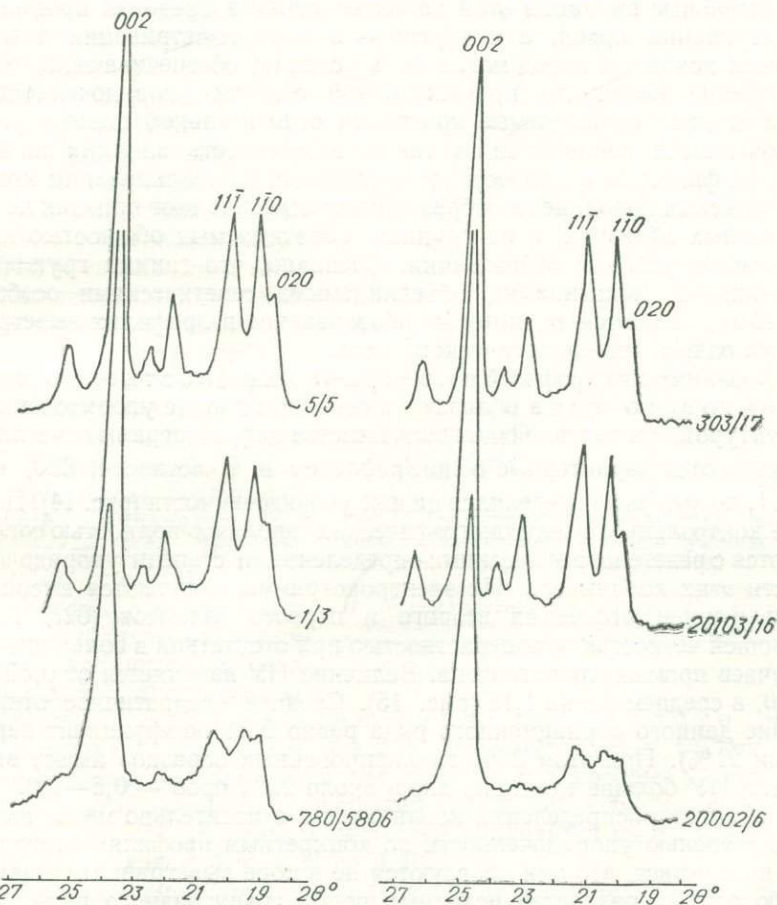
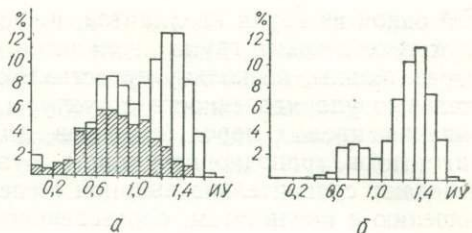


Рис. 14. Разрешение характерного триплета общих рефлексов как отражение степени упорядоченности каолинитов из профилей выветривания собственно каолинитового минералогического типа.

щей одной из групп каолинитов, в частности первой. Гистограммы двух генетических групп каолинитов достаточно индивидуальны и выразительны, поскольку представляют каолиниты, отличающиеся степенью упорядоченности структуры. Каолиниты из коры выветривания кислых пород (гранитов, аплитов, пегматитов, гнейсов, мигматитов, гранодиоритов и др.), а также многих щелочных пород обладают сравнительно высокой степенью упорядоченности по отношению к каолинитам, образовавшимся при выветривании основных пород (лабрадоритов, анортозитов, амфиболитов, габброидов и др.). Трудно ожидать более четкой и резкой группировки каолинитов по величине ИУ, поскольку, с одной стороны, наблюдаются значительные вариации этой характеристики в пределах профилей выветривания пород, а с другой — в коре выветривания разнотипных исходных пород могли быть условия, обеспечивающие формирование каолинита промежуточной степени упорядоченности.

Учитывая наблюдаемые колебания относительной степени упорядоченности каолинитов, а также возможность влияния на нее многих факторов в процессе выветривания и каолинизации кристаллических пород, целесообразно рассматривать этот признак не на отдельных образцах, а на группах, объединяемых общностью или близостью условий образования. Очевидно, что такими группами каолинитов (локатипами), объединяемыми генетическими особенностями, являются те, которые образовались в профилях выветривания одного минералогического типа.

Каолиниты из профилей выветривания собственно каолинитового типа обладают в основном вполне упорядоченной структурой. На подавляющем большинстве дифрактограмм отчетливо разрешаются характерные общие рефлексы и, в частности,  $020$ ,  $\bar{1}10$  и  $1\bar{1}\bar{1}$ , по которым определялся индекс упорядоченности (рис. 14). Данные контрольных электронографических анализов полностью согласуются с рентгенографическими определениями степени упорядоченности этих каолинитов. Их электронограммы отличаются высоким разрешением рефлексов второго и первого эллипсов ( $02l$ ,  $11l$ ), хорошей четкостью и контрастностью при отсутствии в большинстве случаев промежуточного фона. Величина ИУ изменяется от 0,60 до 1,50, в среднем равна 1,15 (рис. 15). Среднее квадратичное отклонение данного вариационного ряда равно 0,24 (коэффициент вариации 21%). При этом 80% анализированных образцов имеют значения ИУ больше единицы, лишь около 20% проб — 0,6—1,0.

Анализ распределения каолинитов с относительно менее высокой степенью упорядоченности по конкретным профилям этого типа показывает, что они образуются не в коре выветривания каких-либо особых разностей исходных пород гранитоидного ряда, а в нижних зонах многих профилей, верхние части которых сложены вполне упорядоченным каолинитом. Явное уменьшение величины ИУ каолинита с глубиной его залегания, т. е. по мере перехода от верхней части зоны полной каолинизации к зоне дезинтеграции, отмечается во многих изученных профилях. Это уменьшение отра-

жено на соответствующей гистограмме в виде поднятого крыла с низкими значениями интервалов. Каолиниты, образовавшиеся в профилях выветривания данного минералогического типа, но по несколько отличным исходным породам, также разнятся по степени упорядоченности. Если сравнить каолиниты, отобранные из зоны полной каолинизации, то наибольшим ИУ (1,45—1,50) характеризуются те из них,

которые образовались по аплит-пегматоидным гранитам Глуховецкого месторождения (обр. 5/5), по крупным микроклиновым кристаллам пегматитов Коростенского плутона (обр. 303/17), по щелочным гранитам и альбититам Среднего Приднепровья. Несколько меньшим ИУ обладают каолиниты, образовавшиеся по токовским гранитам и связанным с ними аплит-пегматоидным телам (Просьяновское месторождение), а также порфировидным гранитам кировоградского типа (Глуховецкое месторождение); значительно меньший ИУ имеют каолиниты из зоны частичной аргиллизации тех же пород (обр. 780/5806, 20602/6, рис. 14).

Степень упорядоченности кристаллической структуры каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания гидрослюдисто-каолинитового минералогического типа, характеризуется такими же показателями и варьирует в тех же пределах, которые установлены для этого минерала из профилей собственно каолинитового типа (см. рис. 15). Максимум частостей приходится на одни и те же интервалы значений от 1,20 до 1,40.

В описываемой группе каолинитов 21% анализированных образцов имеет индекс упорядоченности меньше 1,0, около 10% — меньше 0,7. Подавляющее большинство каолинитов имеют в большей или меньшей мере совершенную структуру, ИУ изменяется от 1,0 до 1,60. Их дифрактограммы и электронограммы от косых текстур отличаются хорошим разрешением тесно расположенных чувст-

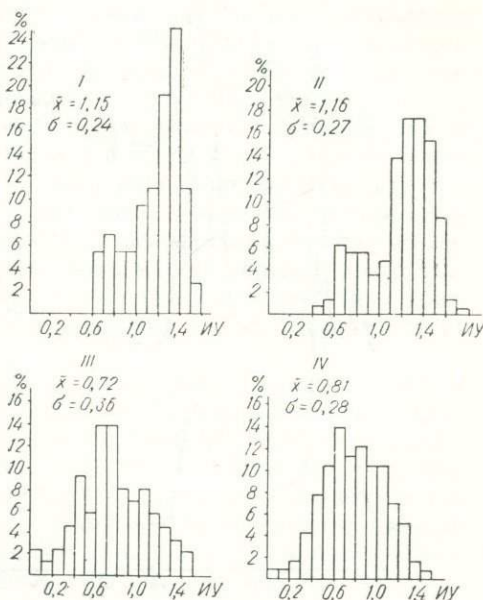


Рис. 15. Гистограммы распределения каолинитов по величине индекса упорядоченности в профилях выветривания.

Минералогический тип: I — каолинитовый, II — гидрослюдисто-каолинитовый, III — монтмориллонит-каолинитовый, IV — гетит (гипсцит)-монтмориллонит-каолинитовый.

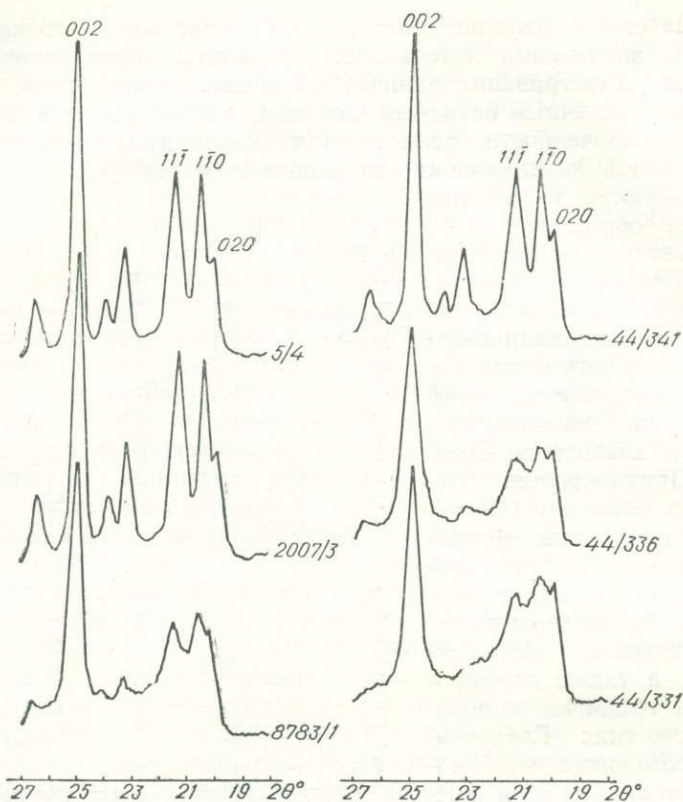


Рис. 16. Разрешение характерного триплета общих рефлексов как отражение степени упорядоченности каолинитов из профилей выветривания II минералогического типа.

вительных общих рефлексов, что свидетельствует о вполне упорядоченных структурах (рис. 16). Здесь, как и в ранее описанной группе каолинитов, также устанавливается некоторая разница в степени упорядоченности, что характерно как для каолинитов, образовавшихся при выветривании петрографически различных пород (хотя и образующих одинаковый минералогический тип профиля), так и для каолинитов из различных зон одного и того же профиля. В последнем случае общее снижение значений ИУ с увеличением глубины залегания каолинита в профиле выветривания происходит неравномерно, с заметным их разбросом. Резкие отклонения значений ИУ вызваны, как правило, литологической неоднородностью профиля, обусловленной переслаиванием отличающихся петрографических разновидностей материнских пород. В этом смысле ИУ каолинита может быть своеобразным индикатором литологических разностей пород коры выветривания при условии сопоставления в пределах одноименных зон и одного района их развития. Это подтверди-

лось на многочисленных примерах при детальном изучении разрезов Глуховецко-Турбовского каолиноносного района (профили выветривания чудново-бердичевских и порфириовидных гранитов, биотит-плаггиоклазовых гнейсов и мигматитов).

Каолиниты из профилей выветривания монтмориллонит-каолинитового минералогического типа отличаются относительно низкой степенью упорядоченности структуры, о чем свидетельствуют конкретные рентгенографические и электронографические определения и статистически сгруппированная совокупность значений ИУ (см. рис. 13). Так, среднее арифметическое этого ряда распределения равно 0,70 (1,15 и 1,16 — у каолинитов из профилей первых двух типов). Значение ИУ у каолинитов данной группы варьирует в значительно большей мере, чем у ранее описанных. Среднее квадратичное отклонение достигает здесь 0,36 против 0,24 и 0,27, что отвечает величине коэффициента вариации в 51, 21 и 23% соответственно. Значительная изменчивость обсуждаемого признака объясняется прежде всего тем, что монтмориллонит-каолинитовый минералогический тип объединяет профили выветривания материнских пород, отличающиеся петрографически.

В рассматриваемой совокупности образцов примерно средней степенью упорядоченности ( $ИУ = 0,65 \div 0,95$ ) обладают каолиниты, образовавшиеся в профилях выветривания амфибол-плаггиоклазовых и пироксен-плаггиоклазовых гнейсов (обр. 13093/1), гранодиоритов (обр. 534/4) и монцонитов. Наиболее низкая степень упорядоченности структуры ( $ИУ = 0,2 \div 0,8$ ) отмечается в каолинитах, образовавшихся в профилях выветривания анортозитов и лабрадоритов (обр. 1462/20, 236/7, рис. 17). Причина этого явления состоит в том, что исходным минералом здесь являлся основной плаггиоклаз, по которому в неблагоприятных условиях развивался относительно неупорядоченный каолинит. В меньшей мере каолинит развивается по стадийному минералу — монтмориллониту, что также не способствует образованию совершенной структуры. В профилях выветривания лабрадоритов и анортозитов четко и стабильно прослеживается возрастание упорядоченности каолинита при переходе от зоны частичной аргиллизации к верхним горизонтам зоны полной каолинизации.

Основная масса каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания гетит-(гидрохлорит)-монтмориллонит-каолинитового типа характеризуется относительно невысокой степенью упорядоченности структуры. Около 75% анализированных образцов представлены каолинитом с ИУ меньше 1,0. Среднее арифметическое вариационного ряда всех значений индекса равно 0,81 при коэффициенте вариации 35%. Наиболее низкой степенью упорядоченности структуры обладают каолиниты из профилей выветривания габбро-анортозитов, габбро-норитов (например, обр. 2435/2, 2609/59, 9511/10, рис. 18), пироксеновых и амфиболовых габбро (обр. 748/5), скарноидов и

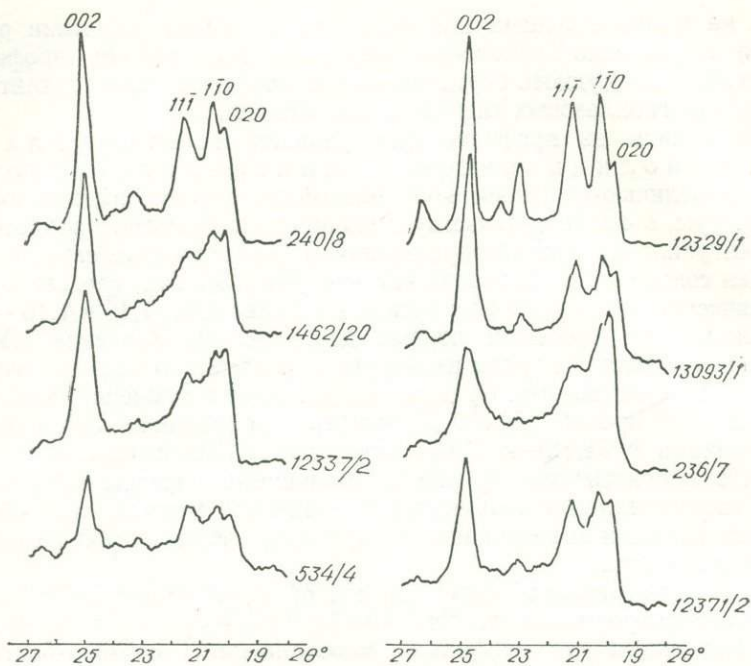


Рис. 17. Разрешение триплета 020,  $1\bar{1}0$  и  $11\bar{1}$  как отражение разупорядоченности каолинитов из профилей выветривания III минералогического типа.

реже амфиболитов (обр. 11746/2130), хотя встречаются отдельные разрезы, где величина ИУ каолинитов возрастает (обр. 4085/32 из коры выветривания габбро-анортозитов). У каолинитов из профилей выветривания амфиболитов она значительно изменяется как при сравнении образцов из различных профилей, так и в пределах одного и того же разреза. В общем каолиниты этой коры выветривания обладают не самой низкой степенью упорядоченности, а скорее средней или выше средней. Среднее значение ИУ (0,65—0,85) отмечается также для каолинитов, образованных в профилях выветривания габбро-перидотитов и габбро-монцонитов (обр. 153/32).

Несмотря на заметное изменение ИУ в отдельных образцах каолинитов одних и тех же разрезов, устанавливается его увеличение при движении от монтмориллонитовой зоны к верхам каолинитовой. При этом степень упорядоченности каолинитов, которые образовались в полном профиле выветривания амфиболитов или габбро-анортозитов, венчающемся четвертой зоной — аллитизации или латеритизации, не отличается от степени упорядоченности каолинитов из неполных профилей. Больше того, в верхах каолинитовой зоны и в переходной к гетит-гиббситовой каолинит нередко оказывается сравнительно упорядоченным (ИУ = 1,05—1,20).

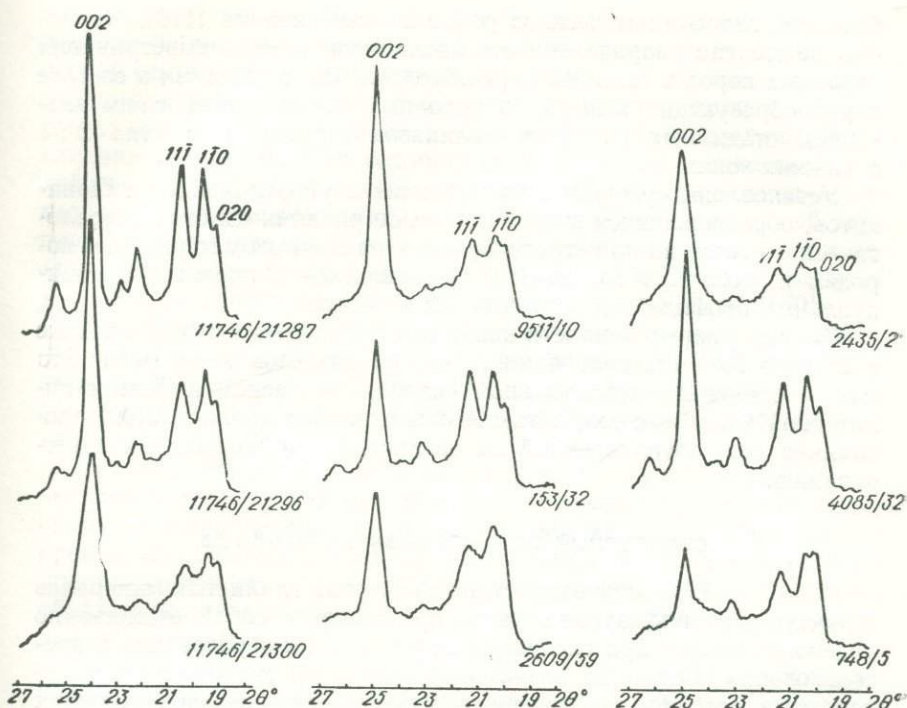


Рис. 18. Разрешение триплета 020,  $1\bar{1}\bar{0}$  и  $1\bar{1}\bar{1}$  как отражение разупорядоченности каолинитов из профилей выветривания IV минералогического типа.

Таким образом, полученные данные позволили однозначно выявить относительную распространенность и пространственно-генетическую приуроченность этих структурных модификаций каолинитов в профилях выветривания различных кристаллических пород УЩ, объединяемых в I, II, III и IV минералогические типы. Анализ степени упорядоченности каолинитов по локатипам показал, что в профилях выветривания I и II минералогических типов образуются каолиниты в основном с упорядоченной структурой, тогда как в профилях IV типа — со сравнительно низкой степенью упорядоченности. III минералогический тип объединяет каолиниты как с низкой, так и с относительно высокой степенью упорядоченности, что вызвано разнотипностью материнских пород.

Сравнительное исследование каолинитов из профилей выветривания совместно залегающих петрографически различных кислых пород показало, что наблюдаемые различия между каолинитами из профилей, объединенных I и II минералогическими типами (кислые породы), обусловлены не столько различием в составе породообразующих минералов исходных пород, сколько другими петрографическими параметрами и факторами, определяющими локальные осо-

бенности гидродинамического режима выветривания [119]. Вариации же степени упорядоченности каолинитов из коры выветривания основных пород в большей мере обусловлены различиями в составе породообразующих минералов исходных пород и возросшим значением стадийных слоистых силикатов структурного типа 2:1 в нижних зонах.

Установлены существенные различия в упорядоченности каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания одного минералогического типа, но по петрографически различным материнским породам и, больше того, кристаллизовавшихся в пределах индивидуальных профилей, но в различных их частях.

Степень упорядоченности каолинитов в пределах одних и тех же профилей возрастает от нижних частей разрезов к верхним. Это можно объяснить вертикальной гидродинамической и физико-химической зональностью, а также очередностью каолинизации протоминералов, обусловленной их различной устойчивостью к выветриванию.

### СТРУКТУРНЫЙ ТИПОМОРФИЗМ КАОЛИНИТОВ

Вследствие известной специфики глинистых минералов структурный типоморфизм часто представляет собой единственно надежную основу при расшифровке условий их образования и преобразования. Одним из возможных критериев структурного типоморфизма, особенно в отношении каолинитовых минералов, является упорядоченность кристаллической структуры.

С тех пор как Дж. Бриндли и К. Робинсон [159] проанализировали природу неупорядоченности каолинита в свете беспорядочных смещений слоев на величины  $nb/3$ , было опубликовано много работ, описывающих это явление на каолинитах различных месторождений, но главным образом из осадочных образований. Следует особо выделить исследования М. Ф. Викуловой и Б. Б. Звягина [13], которые показали на большом фактическом материале фациально-генетическую приуроченность структурных модификаций каолинита, связанных с изменением его структуры в седиментационном цикле в сторону разупорядочивания. Дальнейшему разбору изменений каолинитовой структуры на отдельных крупных этапах осадочного породообразования, т. е. седиментогенеза, глубинного эпигенеза и метагенеза, посвящена работа В. Д. Шутова, В. А. Александровой, С. А. Лосиевской [140].

Поскольку основным источником каолинита осадочных образований служили коры выветривания, то с точки зрения интерпретации структурных изменений в седиментогенезе важно знать возможные первоначальные состояния или степень упорядоченности его структуры при образовании *in situ* в процессе выветривания.

В индивидуальной истории терригенного каолинита, начиная с его формирования в коре выветривания или в гидротермальных месторождениях и кончая последними этапами осадочного породо-

образования, можно отметить несколько разнородных факторов, влияющих или изменяющих степень упорядоченности кристаллической структуры. Одни факторы проявляются в процессе кристаллизации минералов, т. е. факторы образования, другие — в последующие этапы его истории, т. е. факторы преобразования. К последним следует отнести механическое, возможно химическое воздействие на каолинит в седиментационном цикле и термодинамическое — в постседиментационном периоде. Умеренное воздействие температуры и давления в условиях глубинного эпигенеза при погружении каолинитсодержащих слоев на определенную глубину приводит к обратному процессу упорядочивания [140, 180].

Экспериментально установлено, что под действием стресса структура каолинита претерпевает заметные нарушения с образованием смещений пакетов по оси *b*, тогда как гидростатическое давление при температурах 100—300° С способствует частичному восстановлению структуры [22].

Условия формирования и сохранения каолинита в первичных неизмененных корах выветривания исключают какое-либо существенное механическое или термодинамическое воздействие на его кристаллы. Причиной возникновения здесь в различной степени упорядоченной структуры каолинита, очевидно, являются факторы образования, отличающиеся по своему характеру и природе от упомянутых выше.

Особенности распределения каолинитов различной степени упорядоченности по минералогическим типам профилей выветривания и ее вариации в пределах однотипных и даже отдельных профилей свидетельствуют о том, что такие факторы определяют совокупность физико-химических условий среды минералообразования или зависят от них. Это дает возможность постановки исследований структурной упорядоченности как типоморфного признака, отражающего определенные нюансы условий образования каолинита и, возможно, режима и направления процесса выветривания конкретных кристаллических пород. Проблема усложняется тем, что комплекс причин, обуславливающих образование кристаллов каолинита с неупорядоченной структурой, достоверно неизвестен. Непосредственными факторами, определяющими упорядоченность структуры каолинита при ее формировании, являются механизм роста кристаллов и структурный контроль. Дислокационный или спиральный механизм роста и достаточно сильный структурный контроль обеспечивают строгую периодичность наложения последующих слоев структуры в процессе роста кристалла. При реализации роста по механизму последовательного наложения слоев (или возникновения двумерных зародышей) и при слабом структурном контроле легко происходят энергетические квазиэквивалентные сдвиги структурных слоев, ведущие к разупорядочиванию структуры. Эти кристаллогенетические факторы в свою очередь зависят от физико-химических параметров среды минералообразования. Выяснение и уточнение последних требуют помимо экспериментальных исследо-

ваний изучения распределения каолинитов различной степени упорядоченности в природных глинистых образованиях и в первую очередь тех, условия формирования которых могут быть расшифрованы с определенной мерой достоверности.

Наряду с установленным характером распределения каолинитов различной степени упорядоченности структуры по минералогическим типам профилей выветривания показательны в этом отношении значительное колебание величины ИУ каолинитов из коры выветривания близких по составу материнских пород и их заметные вариации в пределах профиля выветривания одной и той же исходной породы.

Рассмотрим результаты исследования каолинитов из мощной коры выветривания района Глуховецкого месторождения. Материнские породы здесь представлены главным образом биотит-плагиоклазовыми и гранат-биотит-плагиоклазовыми гнейсами, чудново-бердичевскими гранитами и порфиroidными гранитами кировоградского типа. Основными породообразующими минералами гнейсов являются плагиоклаз (альбит — олигоклаз), биотит, кварц и в соответствующих разностях гранат. В средне- и мелкозернистых чудново-бердичевских гранитах в значительных количествах содержится калишпат (15—25%). Среднезернистые порфиroidные граниты кировоградского типа состоят в основном из калишпата, содержание которого достигает 55%, кислого плагиоклаза и кварца. Содержание биотита в отличие от первых двух разновидностей пород не превышает 10%. Незначительно распространены на территории месторождения аплит-пегматоидные граниты. Эти породы не образуют здесь самостоятельных массивов, а встречаются в виде маломощных (от 0,20 до 2—2,5 м) жил. Отличительной особенностью этих образований, помимо структурных, являются повышенное содержание (до 50—55%) калишпата и пониженное — биотитов.

Минералогический состав перечисленных разновидностей кристаллических пород отражается и в их химическом составе. Так, порфиroidные граниты наиболее богаты  $K_2O$ , среднее содержание которого достигает 4,8%, в то время как в чудново-бердичевских гранитах содержание этого компонента составляет в среднем 3%. Количество  $K_2O$  в биотит-плагиоклазовых гнейсах достигает 2,1% в основном за счет биотита, которым обогащены эти породы. Содержание  $Na_2O$  в обеих разновидностях гранитов примерно одинаково и составляет в среднем 3,8%, в гнейсах — не превышает 2,3%. Наибольшее содержание  $CaO$  отмечено в чудново-бердичевских гранитах — до 3,2%, в среднем составляет 2,1%. В порфиroidных гранитах и гнейсах содержание  $CaO$  примерно одинаково и составляет в среднем 1,5 и 1,6% соответственно. Окислы железа в наибольшем количестве отмечаются в гранатсодержащих чудново-бердичевских гранитах и гнейсах, где их суммарное содержание может достигать 6,8—7,2%. В гранитах кировоградского типа и безгранатовых разностях чудново-бердичевских гранитов содержание окислов железа не превышает 3,2—4,1%. Содержание кремнезема и глино-

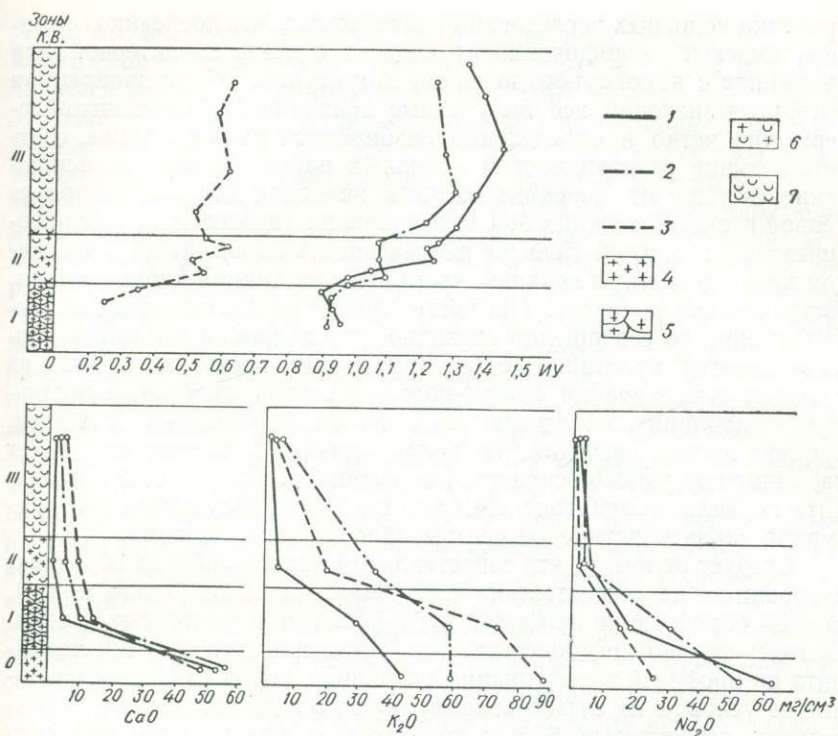


Рис. 19. Изменение индекса упорядоченности каолинита и содержания отдельных элементов в профилях выветривания различных пород Глуховецкого месторождения:

профиль выветривания: 1 — биотит-плаггиоклазовых гнейсов, 2 — чудново-бердичевских гранитов, 3 — порфиридных гранитов; 4 — свежие кристаллические породы; 5 — зона начального разложения и дезинтеграции; 6 — зона частичной аргиллизации; 7 — зона полной каолинизации.

зема во всех разновидностях исходных пород довольно близко и варьирует незначительно (от 65 до 70% и от 15 до 18% соответственно).

Пересчет данных химических анализов пород коры выветривания по методу «абсолютных масс» [78] показывает, что по мере развития процессов выветривания из исходных пород выносятся в значительном количестве щелочные и щелочноземельные элементы, кремнезем, окислы железа, тогда как количество глинозема остается практически постоянным.

Данные рентгенографической оценки степени упорядоченности структуры каолинитов основных литологических разновидностей пород Глуховецкого месторождения сведены на рис. 19. Величина ИУ составляет от 0,55 у каолинита из зоны начального разложения и дезинтеграции порфиридных гранитов до 1,60 — у каолинита из зоны полной каолинизации биотит-плаггиоклазовых гнейсов. Наша

практика подобных исследований показывает, что последнюю величину индекса упорядоченности следует считать характерной для каолинита с высокоупорядоченной структурой. В установленном интервале значений все полученные величины ИУ каолинитов совершенно четко и определенно разбиваются на три группы, соответствующие разновидностям исходных пород. Некоторое исключение составляют перекрывающиеся значения для каолинитов из первой и второй нижних зон выветривания гнейсов и чудново-бердичевских гранитов. Если же рассматривать каолинит из зоны полной каолинизации и верхней части зоны частичной каолинизации, составляющей подавляющую часть глинистой массы профиля выветривания, то совершенно очевидно, что наивысшую степень упорядоченности кристаллической структуры имеет каолинит из профиля выветривания биотит-плагиоклазовых гнейсов, наименьшую — каолинит, образовавшийся по порфириновидным гранитам, промежуточные значения, но более близкие к наивысшим, имеет каолинит по чудново-бердичевским гранитам. Что касается каолинита по аплито-пегматоидным гранитам, то по обсуждаемой структурной характеристике он чрезвычайно близок к первому.

Следует отметить, что сопоставления проводились на образцах, отобранных на сравнительно небольшой площади (около 4 км<sup>2</sup>), причем опробование профилей дублировалось в различных точках. Поэтому трудно предположить, что установленные отличия каолинита из профилей выветривания различных пород связаны с различиями условий их выветривания, обусловленными пространственной приуроченностью. Весьма показательно, что каолинит по выветрелым гнейсам, наблюдаемым в профиле выветривания чудново-бердичевских гранитов в виде ксенолитов и секущих тел, четко отличается по степени упорядоченности от каолинита, образовавшегося по вмещающей породе в пределах II и III зон. Все это свидетельствует о влиянии на совершенство структуры каолинита факторов, связанных с особенностями выветривающейся породы при общей однотипности процесса выветривания. Такими особенностями в данном случае могли быть, помимо минерального состава, структурно-текстурная характеристика исходных пород, степень их трещиноватости, катаклаза и условия залегания, определяющие в конечном счете их проницаемость.

Учитывая минералогический состав пород, описанный выше, можно предположить, что по основным породообразующим минералам, имеющим различную структуру и химический состав вследствие специфических условий микросреды в индивидуальных зернах, образуется каолинит, отличающийся степенью упорядоченности структуры. Следовательно, на усредненную структурную характеристику каолинита из зоны полной каолинизации влияет помимо прочих факторов то обстоятельство, что он образовался по различным исходным минералам. Это исключается в первой и частично во второй зонах, где каолинит формируется только по плагиоклазам — наименее устойчивым породообразующим минералам.

При этом, несмотря на аналогичный состав плагиоклаза, каолинит из этих зон профилей выветривания различных исходных пород отличается по степени упорядоченности. Особенно четко проявляется это различие между каолинитом из профиля выветривания порфирировидных гранитов и других разновидностей. Разложение плагиоклаза сопровождается высвобождением и выносом помимо  $\text{Si}^{4+}$  значительных количеств  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , а вследствие частичной гидратации и выщелачивания биотита выносятся определенное количество  $\text{K}^+$ . Изменение содержаний этих элементов и скорости их выноса, вероятно, происходит закономерно. Содержание  $\text{K}^+$  по всем зонам, за исключением свежих пород, довольно близко у всех трех литологических разновидностей, что исключает его заметное влияние на различие в степени упорядоченности каолинита. Количество  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  в первой и второй зонах уменьшается при сравнении профилей выветривания различных пород в обратной последовательности по отношению к возрастанию степени упорядоченности каолинита, что указывает на неблагоприятное влияние этих элементов на степень упорядоченности. Не меньшее значение, по-видимому, имеет интенсивность выноса катионов из системы. В конкретном описываемом случае из структуры исходных минералов высвобождался и выносился качественно аналогичный набор крупных катионов, однако их количественное содержание и соотношение в системе, по-видимому, было различным, что обусловлено структурными особенностями материнских пород и гидродинамическим режимом. Это не могло не влиять на физико-химические условия кристаллизации каолинита и, следовательно, на упорядоченность его структуры. Принимая во внимание то обстоятельство, что степень проницаемости гнейсов и катаклазированных чудново-бердичевских гранитов значительно выше, чем у Кировоградских гранитов, а также то, что миграция катионов в нижней и средней зонах идет главным образом диффузионным путем посредством капиллярных и пленочных растворов, можно предположить, что скорости удаления петрогенных элементов, не фиксируемых каолинитом, будут находиться в том же соотношении. Учитывая экспериментальные данные, а также наблюдения природных образований [76, 226], следует полагать, что эти чуждые для каолинита элементы при достижении определенных концентраций не благоприятны для его образования. Очевидно, в концентрациях, не «запрещающих», но в большей или меньшей мере отклоняющих условия образования от оптимальных, они влияют на степень упорядоченности структуры кристаллизующегося каолинита.

Установлено, что ИУ каолинита увеличивается в пределах любого профиля выветривания материнской породы по мере перехода от нижележащих зон к зоне полной каолинизации, где он достигает наивысшего значения. При сопоставлении ИУ каолинита из различных зон профиля выветривания одной и той же породы видно, что наибольший сдвиг его значений в сторону увеличения наблюдается в зоне частичной каолинизации. По результатам минера-

логических и химических анализов здесь же практически заканчивается разложение плагиоклазов и связанное с этим повышенное содержание ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в системе. По мере продвижения снизу вверх по профилям — от верхней части зоны частичной каолинизации к верхней части зоны полной каолинизации, ИУ каолинита возрастает, но уже не так резко, как в средней зоне. Очевидно, это происходит за счет формирования здесь каолинита с относительно высокой степенью упорядоченности структуры, главным образом за счет калишпата и биотита. Вместе с менее упорядоченным каолинитом, который образовался ранее при нескольких иных условиях, соответствующих нижележащей зоне, он создает некоторую статистически усредненную дифракционную картину, отражающую небольшое увеличение ИУ. Помимо характера исходных минералов на степень упорядоченности каолинита, по всей вероятности, влияет то обстоятельство, что гидродинамические условия в глубоких зонах обуславливают меньшую интенсивность процессов разложения и выноса «вредных» для каолинита химических компонентов по сравнению с условиями в поверхностных горизонтах.

В настоящее время экспериментально еще не установлены области предпочтительной кристаллизации каолинитов различной степени упорядоченности, однако нет сомнения в том, что они определяются степенью соответствия физико-химических параметров среды оптимальным условиям образования этого минерала. Поле устойчивости и синтез каолинита в системах  $\text{Na}_2\text{O} (\text{K}_2\text{O})\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$  определяется при прочих равных условиях температурой, концентрацией кремниевой кислоты и отношением активностей  $\text{K}^+$  или  $\text{Na}^+$  к активности  $\text{H}^+$  [182, 207, 269]. При заданной температуре образование каолинита возможно в довольно широком интервале значений отношения активностей этих катионов, которые определяют как оптимальные, так и наименее благоприятные, но не «запрещающие» условия для возникновения и развития минерала. Однако последние, по-видимому, не могут не отразиться на структурных особенностях сформированных кристаллов. Этим можно объяснить установленное уменьшение степени упорядоченности каолинита в профиле выветривания одной и той же породы по мере приближения к нижней зоне, сопровождающееся увеличением концентрации щелочных элементов в растворах. Другие петрогенные элементы материнских пород, не входящие в состав каолинита, также влияют на упорядоченность формирующихся кристаллов, но прямых экспериментальных данных, свидетельствующих об этом, пока не достаточно. Б. Сиффер [270] на основании опытов по синтезу каолинита пришел к выводу, что этот минерал образуется лишь в среде с очень малым содержанием солей и окислов, затрудняющих его образование. На основании минералого-петрографических наблюдений Р. Грим [26] и Ж. Милло [75] пришли к выводу, что при выветривании кристаллических пород такая роль принадлежит кальцию и, возможно, магнию. По-видимому, эти элементы при небольших концентрациях если не могут воспрепятствовать образо-

ванию каолинита, то во всяком случае не способствуют формированию совершенной структуры. Об этом достаточно однозначно свидетельствуют приведенные данные о формировании неупорядоченного каолинита по основным плагиоклазам лабрадоритов и анортозитов, а также резкое увеличение степени упорядоченности каолинитов одних и тех же профилей выветривания после полной каолинизации плагиоклазов (пример Глуховецкого месторождения).

Концентрация и соотношение кремния и алюминия в системе согласно экспериментальным данным влияют на упорядоченность структуры каолинита, образующегося в процессе изменения альбита [280]. Значительный избыток кремния по отношению к алюминию ведет к образованию неупорядоченного минерала группы каолинита с дефицитом Al в октаэдрических слоях. При еще большем избытке коллоидного кремнезема образуется минерал структурного типа 2:1.

Вполне понятно, что состав, количество и соотношение химических элементов в природной системе (коре выветривания) определяются характером исходных минералов и пород, скоростью высвобождения, выноса и мобилизации их петрогенных элементов, которые в свою очередь зависят от минерало-петрографических и гидродинамических параметров, обуславливающих формирование профиля выветривания того или иного минералогического типа и его отдельных зон. Исследование псевдоморфоз по различным исходным минералам показало, что каолиниты, непосредственно замещившие калиевые полевые шпаты, кислые плагиоклазы, а также биотит и мусковит, имеют высокую или относительно высокую степень упорядоченности. По основным плагиоклазам, как правило, образуется неупорядоченный каолинит нередко вместе с галлуазитом. Невысокой степенью упорядоченности структуры характеризуются каолиниты, образующиеся через стадию монтмориллонита, что отмечается при выветривании амфиболов, пироксенов, основных плагиоклазов и нередко биотитов. Монтмориллонитовой стадии часто предшествует образование гидрохлорита, но не в случае основных плагиоклазов. Следовательно, на усредненную структурную характеристику каолинита из зоны полной каолинизации может влиять и то обстоятельство, что его кристаллиты образовались по различным исходным и стадийным минералам.

Физико-химическая обстановка, в большей или меньшей мере благоприятная для кристаллизации каолинита, зависит, очевидно, не только от минерального состава породы, но и от структурно-текстурной характеристики, пористости, трещиноватости, раздробленности, определяющих в конечном счете степень проницаемости пород и локальный гидродинамический режим.

Таким образом, полученные сведения позволяют считать степень упорядоченности структуры каолинитов достаточно чувствительным типоморфным признаком, который необходимо изучать на благоприятном природном и экспериментальном материале для его использования в типоморфном анализе многокомпонентных и многофакторных систем минералообразования зоны гипергенеза.

КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЯ  
КАОЛИНИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ

С начала 30-х годов XX ст. достоверно известно, что относительно крупные кристаллики каолинита, диккита и накрита имеют таблитчатый псевдогексагональный облик [261]. Электронная микроскопия подтвердила справедливость этого вывода и для тонкодисперсного каолинита, слагающего основную массу каолинов и каолиновых глин, а также выявила своеобразную форму и строение галлуазитовых индивидов. В многочисленных опубликованных работах, использовавших этот метод, констатируется типичная обшая форма каолининовых кристаллов в тех или иных поролах, отмечается их размерность и в лучшем случае хорошая или плохая окристаллизованность без каких-либо статистических обобщений и выявления пространственно-генетических связей. По-видимому, кажущаяся простота и однообразие облика микрокристаллов каолинита, частая несовершенство огранки (или ее сохранности), тонкодисперсное поликристаллическое состояние образцов каолинита, представленных огромными совокупностями индивидов, наряду с известными трудностями исследования и частой неопределенностью геологической истории минерала являются основными причинами слабой онтогенетической и кристалломорфологической его изученности.

Однообразие формы каолининовых индивидов, упрощенно представляемых нередко в виде пластинчатых частиц с соотношением крайних размерностей около 1 : 10, оказывается ошибочным при детальном изучении кристалломорфологических особенностей кристаллитов, слагающих каолины многих месторождений. Различия в их морфологии выражаются главным образом в степени развития кристалломорфологической огранки, облике, форме контуров, характере видимой поверхности, наличии и относительном количестве закономерных сростков. Размерность индивидуальных частиц, соотношение основных параметров, характеризующих их облик, а для образца в целом — распределение частиц по величине этих показателей, также являются критериями кристалломорфологического развития.

Слоистые силикаты, в частности глинистые минералы, представляют собой пример предопределения структурой внешней формы

кристаллов, развивающихся в виде более или менее хорошо выраженных пластинок и табличек.

Вследствие чрезвычайно выраженной уплощенности каолини-товых кристаллов по [001] и естественной их тенденции в диспергированном состоянии располагаться базопинакоидной гранью (001) или плоскостью спайности на подложке электронно-микроскопических препаратов мы в большинстве случаев наблюдаем лишь базопинакоидные грани, а вместо граней пинакоидов, расположен-

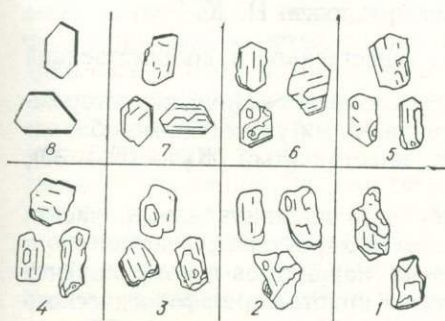


Рис. 20. Схематическое изображение частиц каолинита с различным индексом окристаллизованности: от 8 до 1.

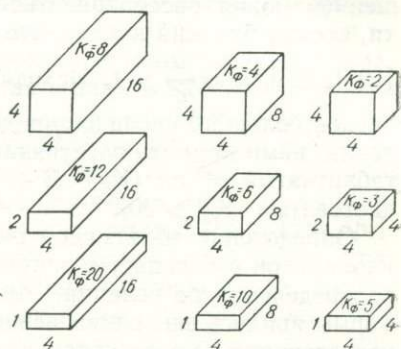


Рис. 21. Схематическое изображение частиц с различным соотношением параметров и коэффициентом формы.

ных в вертикальном поясе, — соответствующие им гранные формы, которые создают в совокупности псевдогексагональные очертания каолининовых кристалликов.

Степень окристаллизованности индивидов каолинита можно приближенно оценить по восьмибальной шкале по количеству развитых граней, которые проектируются, за исключением граней базопинакоида, в виде реберных форм (парареберников) на электронно-микроскопических изображениях (рис. 20). Если частицы имеют сложные формы в виде сростков индивидов, то оценка аппроксимируется степенью развития полигонального контура, отдельные четко видимые элементы которого составляют углы, близкие к  $120^\circ$ .

Независимо от полноты развития или сохранности кристаллографической огранки кристаллов каолиниты могут отличаться характером облика <sup>1</sup> индивидов, точнее его нюансами, поскольку, не считая своеобразных столбчатых «макрокристаллов», им присущ один общий тип облика — таблитчатый.

Для количественной характеристики облика частиц каолинита, т. е. определения характеристической величины их формы, выведен геометрический критерий — коэффициент формы ( $K_{\Phi}$ ) [120]. Если

<sup>1</sup> В толковании Н. К. Разумовского [102].

$a$ ,  $b$  и  $c$  — основные параметры частицы (длина, ширина и толщина),  
то  $K_{\phi} = \frac{b(b+c)}{bc}$ .

Не определяя однозначно форму частицы, он достаточно четко указывает степень отклонения ее от изометрической (кубической) формы, для которой  $K_{\phi} = 2$  (рис. 21). Поскольку каолиновые частицы в подавляющей массе характеризуются соотношением  $a : b$ , близким к 1,5—2, то коэффициент формы с незначительным допущением может рассматриваться и как коэффициент пластинчатости, весьма близкий к тому, что был предложен Н. К. Разумовским [107], т. е.  $n = \frac{b}{c} \geq 1$ . Исходя из качественной и количественной оценок большого числа индивидов каолинитов различных месторождений, нами принята следующая градация их уплощенного облика: таблитчатый облик ( $K_{\phi} = 3 \div 15$ ), пластинчатый ( $K_{\phi} = 15 \div 30$ ), листоватый ( $K_{\phi} > 30$ ).

Определение абсолютной размерности индивидуальных частиц каолинитов в больших совокупностях и характера статистического распределения по величине основных параметров и коэффициенту формы явилось еще одним аспектом их кристалломорфологического исследования, представляющим большой интерес для изучения влияния морфологических особенностей на физико-химические и структурно-механические свойства каолинитов (см. гл. V).

### МОРФОЛОГИЯ КАОЛИНитОВЫХ ИНДИВИДОВ

Подобно многим крупнокристаллическим минералам, в соответствии с условиями зарождения и роста кристаллических индивидов, каолиниты украинских месторождений имеют в различной степени идиоморфные, гипидиоморфные и ксеноморфные формы индивидов.

**Идиоморфные** каолиниты представлены таблитчатыми, пластинчатыми кристаллами пинакоидального габитуса, грани базопинакоида  $\{001\}$  которого ограничены ребрами, образующими псевдогексагональное очертание (рис. 20, фото 1).

Электронно-микроскопические наблюдения показывают, что грани вертикального пояса кристаллов тонкодисперсного каолинита в большинстве случаев очень слабо развиты вдоль направления  $[001]$ , вследствие чего индивиды приобретают сильно уплощенный пластинчатый или даже листоватый облик. По-видимому, формированию такого облика отдельных частиц способствует не только слоистый характер кристаллической структуры, т. е. резко выраженная структурная анизотропия, но частично и обусловленная им весьма совершенная спайность каолинита в плоскости  $(001)$ .

Отдельные идиоморфные кристаллы каолинита пластинчатого габитуса более или менее обычны для каолиновых образований раз-

личных генетического и литологического типов: гидротермальных каолинов, многих литологических разновидностей первичных каолинов коры выветривания, вторичных каолинов, каолиновых песчаников и др. Однако относительное количество идиоморфных кристаллов каолинита в этих породах и даже в пределах конкретного профиля выветривания может резко отличаться, отражая тем самым различную частоту возникновения благоприятных условий для формирования (роста) и последующего сохранения идиоморфных индивидов. Не останавливаясь специально на развитии превосходных пластинчатых, таблитчатых и столбчатых (при деформации — червеобразных) кристаллов аутигенного каолинита в тонштейнах, аркозовых и каолиновых песчаниках и даже в жеодах и полостях остатков микроорганизмов известняков, примеры которых хорошо известны из литературы [47, 145, 155, 261], можно лишь отметить, что образование таких кристаллов в условиях свободного роста не вызывает сомнения. Видимо, такие же благоприятные условия нередки при гидротермальном каолинообразовании [115, 128 и др.].

Массовые кристалломорфологические исследования каолинитов из различных зон профилей выветривания многочисленных разновидностей кислых, средних и основных пород УЩ показали, что, несмотря на, казалось бы, типичность псевдогексагональных кристалликов каолина, такие идиоморфные кристаллы, в строгом смысле слова, не преобладают в подавляющем числе изученных образцов. Больше того, они малочисленны и иногда единичны в породах мощных каолиновых кор выветривания не только основных, но и кислых пород, где основная масса каолинита сложена относительно хорошо окристаллизованным, но гипидиоморфным и агрегатным каолинитом. В значительных, иногда преобладающих количествах идиоморфные каолиниты встречены лишь в некоторых профилях выветривания, относящихся к различным минералогическим типам, например в профилях выветривания аплито-пегматоидных гранитов, плагиоклазитов, порфириновых гранитов, коростенских биотит-плагиоклазовых гранитов, щелочных кварцевых сиенитов, анортозитов, амфиболитов, биотит-плагиоклазовых и биотит-пироксен-плагиоклазовых гнейсов (фото 1, 4, 6, 11). Образование идиоморфных кристаллов каолинита в профилях выветривания различных минералогических типов, и в том числе в верхних зонах III и IV типов, свидетельствует о том, что благоприятные условия для их кристалломорфного роста могут возникать спорадически и локально при выветривании различных кристаллических пород, хотя в общем каолиниты из профилей выветривания кислых пород имеют, как правило, большую степень идиоморфизма и окристаллизованности.

Исследование начальных стадий выветривания и каолинизации основных породообразующих минералов (гл. IV) показало, что идиоморфные кристаллы каолинита развиваются на первых этапах замещения при топотаксическом или эпитаксическом росте метакристаллов с небольшой концентрацией зародышей, обеспечивающей свободный рост (по отношению к аналогичным индивидам) до

его прекращения. Это относится к образованию каолинита по калиевым полевым шпатам, кислым плагиоклазам (редко основным), мусковиту и биотиту без монтмориллонитовой стадии (фото 2, 56). По основным плагиоклазам идиоморфный каолинит образуется чрезвычайно редко в каолиновом профиле в отличие от латеритного. На последующих стадиях каолинизации исходных породообразующих минералов с резким возрастанием концентрации зародышей и совместным ростом многочисленных кристаллов каолинита последние приобретают ксеноморфные и агрегатные сростковые формы. Об этом красноречиво свидетельствуют электронно-микроскопические снимки псевдоморфоз каолинита по различным полевым шпатам, мусковитам, биотитам, полученные методом реплик (фото 9, 10, 30, 37, 49). Примечателен факт, что часто наблюдаемые мелкие кристаллики каолинита на более крупных при закономерном нарастании представлены, как правило, идиоморфными формами (фото 4, 5, 8), поскольку именно в таких условиях на гранях (001) кристаллов-«подложек» наиболее часто осуществляются условия свободного роста под «прикрытием» или «протекцией» первых.

В благоприятных и особых условиях свободного роста наряду с дисперсным каолинитом образуются различного размера кристаллы каолинита своеобразного неправильного столбчатого облика, получившие в литературе название червеобразных, вермикулитоподобных, веерообразных, аккордеоноподобных и т. п. Именно такие формы каолинита были впервые детально описаны [261] и получили широкую известность благодаря своей оригинальности, доступности для наблюдений и диагностики в оптическом микроскопе. Размеры таких кристаллов по направлению [001] изменяются от 0,001 до 0,1 мм, достигая иногда 2,5 мм [261]. В изученных нами первичных каолинах их размеры чаще всего составляют 10—40 мкм.

Несмотря на многочисленные упоминания и описания этих стопковидных или червеобразных кристаллов или сростков, в литературе нет единого мнения в отношении их кристалломорфологического характера и сколько-нибудь обоснованного представления о механизме и причинах их образования<sup>1</sup>. Довольно своеобразная форма червеобразных кристаллов каолинита, часто значительная их искривленность и даже винтообразная «скрученность» вокруг оси удлинения (направление [001]), резко выраженные трещины спайности, приводящие к сегрегации фрагментов, веерообразное, волнистое угасание в поляризованном свете обуславливают в известной мере условность термина «кристалл» применительно к этим образованиям.

Под микроскопом в шлифах, имея определенное внешнее сходство с псевдоморфозами каолинита по биотиту или вермикулиту, они могут быть приняты за таковые. Однако есть все основания считать описанные кристаллы совершенно самостоятельными конвер-

<sup>1</sup> Здесь речь идет о сходных по форме конвергентных агрегатах — псевдоморфозах каолинита по биотиту.

гентными образованиями. Об этом свидетельствуют: 1) различия в размерности и облике индивидов биотита и каолинита в одной и той же породе; биотит обычно представлен в породах в виде табличек, а не вытянутых столбчатых кристаллов; 2) наличие червеобразных кристаллов каолинита в продуктах выветривания пород, не содержащих биотита (пегматитов, лабрадоритов, альбититов); 3) развитие подобных кристаллов в пределах отдельных зерен плагиоклазов; 4) явно аутигенное образование своеобразных кристаллов в осадочных толщах, где они часто особенно хорошо развиты [21, 47, 155, 156, 261].

Изучение подобных образований из коры выветривания УЩ и Береговского гидротермального месторождения каолина, анализ литературного материала, в том числе превосходных, весьма информативных в этом отношении электронных микрофотографий, полученных на сканирующих электронных микроскопах [155, 156], свидетельствуют о том, что они росли и развивались как индивидуальные и в большинстве случаев идиоморфные кристаллы в особых благоприятных условиях кристалломорфного роста с направленным и долговременным поступлением питающего материала. По всей вероятности, здесь реализовался послойный механизм роста с генерацией зародышей на плоскостях (001). Впоследствии многие из наблюдаемых индивидов, испытав воздействие внутренних напряжений и механических нагрузок при наличии весьма совершенной спайности, превратились в текстурированные поликристаллы, отдельные элементы которых однородны по форме, размерам (в том числе по толщине) и, судя по развитию аналогичных граней, взаимной кристаллографической ориентировке и окристаллизованности.

Гипидиоморфные кристаллы каолинита в отличие от полностью идиоморфных<sup>1</sup> слагают основную, подавляющую часть каолинитов коры выветривания и осадочных толщ. К ним относятся минеральные индивиды, имеющие пластинчатый или чешуйчато-листоватый облик, более или менее выраженную окристаллизованность (фото 3, 5, 9, 11). Электронно-микроскопическое изучение микротекстур и взаимоотношения каолинитовых индивидов в псевдоморфозах по различным полевым шпатам и слюдам, образованным в коре выветривания (см. гл. IV), исследование степени идиоморфизма каолинитовых кристаллов на различных стадиях замещения породообразующих минералов дают все основания считать, что ксеноморфные кристаллы свойственны не столько начальным (как идиоморфные), сколько последующим более прогрессирующим стадиям формирования псевдоморфоз. Они образуются при кристалломорфном росте относительно многочисленных индивидов до соприкосновения друг с другом, когда они покрываются поверхностями совместного роста. Естественно, что степень их идиоморфизма будет зависеть в каждом конкретном случае от соотношения свободного и угнетенного роста в формировании индивида. На электронных микрофото-

<sup>1</sup> Т. е. неискаженных, ограненных восемью гранями кристаллов.

графиях свежих сколов каолининовых поликристаллических псевдоморфоз по калиевым полевым шпатам, кислым плагиоклазам (альбит-олигоклаз) и мусковиту отчетливо видно явное преобладание гипидиоморфных кристаллов каолинита (фото 3, 37—40).

При одновременном или частично одновременном росте индивидов каолинита нередко происходит их взаимное проникновение и срастание при условии близкой азимутальной ориентации структурных элементов. Это может происходить как на доменовом уровне с образованием псевдодвойников [234], так и на микроскопическом, с образованием мозаичных, блоковых кристаллов или сростков. Имея все тот же таблитчатый или пластинчатый облик и неидиоморфную форму, они могут быть распознаны при отсутствии внешних признаков только при специальных структурных исследованиях индивидуальных частиц, а также ультрамикроморфологическом анализе с помощью вакуумного декорирования.

Для гипидиоморфных кристаллов каолинита также характерен уплощенный пластинчатый облик. Иногда эти кристаллы характеризуются еще большим отношением крайних размеров, т. е. еще в большей мере уплощены, поэтому их можно назвать тонкопластинчатыми или листоватыми, а при некотором искажении — чешуйчатыми (фото 13). Коэффициент формы варьирует от 10,8, что характерно и для идиоморфных таблитчатых кристаллов, до 39,6 — у тонкопластинчатых и чешуйчатых индивидов. Что касается распределения по размерности, то подавляющая масса этих кристаллов попадает в пределы от 0,2 до 4 мкм, в общем несколько превышая по размерам полностью идиоморфные кристаллы, поскольку при частично совместном росте вероятность образоваться или остаться идиоморфным повышается с уменьшением размера индивида.

Образование гипидиоморфных кристаллов каолинита характерно для каолиновых кор выветривания, которые развивались по кислым и средним породам, дающим основную массу каолинового сырья. При этом гипидиоморфные кристаллы, близкие к идиоморфным, в большей мере типичны для зон полной и частичной каолинизации профилей выветривания собственного каолининового и гидрослюдисто-каолининового минералогических типов, тогда как формы, близкие к полуксеноморфным и ксеноморфным, занимают доминирующее положение в профилях выветривания монтмориллонит-каолининового и гетит-гидрохлорит-монтмориллонитового типов. Это хорошо видно при анализе распространения каолинитов различной степени окристаллизованности в коре выветривания, поскольку ее величина в известной мере характеризует и степень идиоморфизма изученных кристаллов.

**Ксеноморфные** формы индивидов каолинита менее распространены и не столь типичны для этого минерала, как в различной степени идиоморфные формы. Особенно это касается каолинов, образовавшихся в коре выветривания кислых пород. Однако они играют существенную роль в каолинитах из коры выветривания средних (мезократовых) и особенно основных пород, отличающихся отно-

сительно плохой окристаллизованностью и низкой степенью упорядоченности кристаллической структуры. Частицы каолинита ксеноморфной формы в доминирующем количестве встречены в профилях выветривания анортозитов, монцонитов, пироксен-плаггиоклазовых и амфибол-плаггиоклазовых гнейсов, амфиболитов пироксеновых габбро и других материнских пород.

Под ксеноморфными индивидами понимаются частицы каолинита неправильной (нерегулярной) формы, лишенные большинства явных элементов кристаллографической огранки, а также частично или полностью полигонального ограничения (фото 7, 8, 12, 13). Здесь, как и в других группах, есть постепенные переходы между крайними представителями этой формы, в частности между теми, которые весьма близки к полуидиоморфным или полуксеноморфным и явно ксеноморфным. Эти переходы выражаются в степени окристаллизованности, развитии полигонального ограничения и проявлении типичного пластинчатого или таблитчатого облика частиц каолинита. В общем, ксеноморфным частицам присуща наиболее низкая степень окристаллизованности, поскольку в большинстве случаев на них отчетливо различаются лишь плоскости (001) и реже недоразвитые немногочисленные реберные формы (фото 7, 15). Кристалломорфологические исследования каолинитов из профилей выветривания III и IV минералогических типов показали, что ксеноморфные формы характерны для каолинитов, образовавшихся по стадийным минералам группы монтмориллонита при раскристаллизации аморфной фазы типа аллофана, а также при каолинизации плаггиоклазов среднего и основного составов. В последнем случае нередко образуется каолинит с индивидами ксеноморфной и полуидиоморфной форм (фото 14, 15). Он представлен индивидами более или менее четко выраженного таблитчатого или пластинчатого облика с «изломанными» или «корродированными» краями неправильной формы взамен реберных форм, составляющих псевдогексагон или его часть у обычных кристаллов каолинита. При хорошем разрешении и достаточной величине субиндивидов можно убедиться, что подобные участки некоторых частиц сложены совокупностью большого числа очень мелких граней, образующих ступенчатую шероховатую поверхность (фото 7, 8, 15). По аналогии с подобными образованиями, установленными и объясненными на макрокристаллах [131, 275], их можно с известным допущением рассматривать как огрубленные (или несовершенные) грани, образованные выступами (субиндивидами), которые ограничены участками гладких ультрамикрочастиц.

Образование ксеноморфных форм каолинита зависит от нескольких основных причин. При прямом, непосредственном образовании каолинита по основным плаггиоклазам (андезину — лабрадору) реализуется угнетенный рост кристаллов. Этот процесс идет в физико-химических условиях, не вполне благоприятных для кристаллизации структурно и морфологически совершенных кристаллов каолинита. Система характеризуется пересыщенностью из-за относи-

тельной неустойчивости исходного минерала к выветриванию и наличия ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , не только отрицательно влияющих на неупорядоченность каолинита, но сдерживающих до определенного уровня их концентрации кристаллизацию этого минерала [26, 76]. Вследствие возникновения большого числа центров кристаллизации при удалении кальция происходит, несомненно, совместный и взаимноугнетающий рост многочисленных кристаллов каолинита с приобретением главным образом подчиненных форм. Больше того, условия пересыщенной системы в значительной мере определяют механизм роста кристаллов, т. е. здесь реализуется механизм послойного роста или поверхностного зарождения. Двумерные зародыши, которые в изобилии возникают на поверхности роста из-за большого пересыщения и легко принимают различную структурную ориентировку по отношению друг к другу, но квазиэквивалентную по отношению к предыдущему слою, дают начало мозаичному или псевдодвойниковому строению кристаллов. Ксеноморфные формы и комбинированные огрубевшие поверхности индивидов, состоящие из множества мельчайших граней, являются прямым следствием и в известной мере свидетельством такого строения. Оно устанавливается, кроме того, микроморфологическими, топологическими исследованиями соответствующих каолинитов.

При формировании каолинита по стадийным минералам группы монтмориллонита в профилях выветривания средних и основных пород причиной образования ксеноморфных форм, по-видимому, также является мозаичный, блоковый или микроагрегатный рост индивидов. Однако здесь, помимо возможных микролокальных физико-химических факторов, он в значительной мере обусловлен дискретным, ультрадисперсным характером минерала-матрицы, по агрегатам которого образуются метакристаллы каолинита. Последние значительно превышают по своим размерам индивидуальные кристаллы монтмориллонита, слагающие плотные агрегаты этого минерала, обычно наблюдаемые под электронным микроскопом. Здесь в известной мере проявляется наследственность морфологических особенностей стадийных минералов.

#### КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ВАРИАЦИИ КАОЛИНИТОВ В КОРЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ УКРАИНСКОГО ШИТА

Электронно-микроскопическое изучение многочисленных образцов каолинитов из различных профилей выветривания показало, что слагающие их индивиды явно отличаются по своим кристалломорфологическим особенностям. Особенно четко это проявляется при сопоставлении каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания различных минералогических типов. Менее резкими, но все же явными морфологическими отличиями обладают каолиниты из профилей выветривания близких по составу материнских пород, нередко в пределах одного месторождения. По-

следнее видно не столько при качественной оценке окристаллизованности и облика, сколько при статистически обобщенной количественной на основании измерения параметров кристаллитов больших совокупностей, определения для них коэффициента формы (пластинчатости) и индекса окристаллизованности.

Таблица 4

Средние значения параметров (нм) и  $K_{\Phi}$  частиц некоторых каолинитов из профилей выветривания I и II минералогических типов (по измерениям 600 индивидов каждого образца)

Профиль выветривания	Номер образца	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$K_{\Phi}$	$W_k$	Индекс окристаллизованности
Альбититов	20002/7	370	212	17,9	22,4	69,6	7,8
	20103/18	293	204	18,3	17,4	54,5	7,6
Аплито-пегматоидных гранитов	5/1	630	425	50,1	18,4	61,4	7,8
	1/3	514	350	60,0	13,70	57,8	6,5
	5/16	638	420	65,0	14,8	—	7,5
Пегматитов	2015/2	810	430	60,3	15,4	—	7,4
Кировоградских гранитов	2011/3	440	300	21	22,3	—	5,5
	2011/4	570	350	15	39,6	—	6,0
	2011/6	400	326	13	34,2	—	4,5
Токовских гранитов	1/7	487	321	49	21,2	150,4	6,0
	1/к	429	250	23,0	20,0	64,5	—
Чудново-бердичевских гранитов	5/15	320	202	26,8	20,7	87,6	7,0
	5/55и	830	530	85	11,3	—	6,8
	5/131и	1020	720	99	14,2	—	6,2
Гранит-мигматитов	6/2	423	205	25,4	26,3	—	5,5
	6/4	448	287	20,5	34,1	54,0	5,5
	6/6	564	246	59,5	13,3	58,1	3,5
Винницитов	10886/1	725	448	78,8	10,8	—	4,5
Мигматитов	1/4	567	375	31,8	34,3	50,5	6,0
	5/17	399	269	29,0	20,1	89,2	5,0
	7/3	331	238	13,6	30,5	—	—
	7/5	403	274	43,9	13,7	44,8	5,0
Биотит-плагиоклазовых гнейсов	5/2	439	276	28,9	20,2	82,7	5,5
	1/2	382	248	28,6	21,3	59,6	6,8
	12384/2	495	305	55,7	10,5	183,8	3,0
	8/2	598	356	44,8	15,0	123,6	6,0
	8/8	352	245	28,6	13,8	—	6,0
	24/7	407	236	40,7	11,7	149,5	6,5
	26/2	362	190	51,3	8,9	108,9	7,2

Примечание: Цифра в числителе номера образца обозначает месторождения: 1 — Просяновское; 5, 2011 и 2015 — Глуховское; 6 — Турбовское; 7 — Дубровское; 8 — Майдан-Вильское; 24 — Остковское; 26 — Дермановское; 20002/7, 20103/18 — центральная часть УЩ; 10886/1, 12384/2 — Среднее Приднепровье.

*a*, *b*, *c* — средние значения параметров частиц;  $K_{\Phi}$  — коэффициент формы;  $W_k$  — коэффициент вариации значений  $K_{\Phi}$ .

Наилучшей окристаллизованностью индивидов в общей массе характеризуются каолиниты, образовавшиеся в профилях выветривания собственно каолинитового и гидрослюдисто-каолинитового типов, т. е. при выветривании кислых пород (фото 1, 4, 5, 6, 9, 11). Среднее значение индекса окристаллизованности частиц большинства этих каолинитов составляет 6—7,8; лишь некоторые образцы этого минерала имеют менее совершенную огранку кристаллов (табл. 4). Вместе с тем каолиниты различной степени окристаллизованности встречаются в коре выветривания аналогичных по составу пород, что свидетельствует о влиянии на это свойство локальных особенностей физико-химических условий каолинизации. Так, например, степень окристаллизованности каолинита из коры выветривания биотит-плагиоклазовых гнейсов изменяется от 3,0, что соответствует ксеноморфной форме, до 7,2, когда большинство кристаллов каолинита характеризуется высокой степенью идиоморфизма (фото 11, 12). В пределах изученных профилей выветривания, в том числе на промышленных месторождениях первичных каолинов, наивысшей окристаллизованностью индивидов обладают каолиниты, образовавшиеся в профилях выветривания аплито-пегматоидных гранитов, плагиоклазитов и некоторых гранитов. Более низкой степенью окристаллизованности частиц отличаются каолиниты из профилей выветривания некоторых гнейсов и гранитов, в частности порфиоровидного гранита кировоградского типа (фото 12, 13).

Массовые замеры индивидуальных кристалликов каолинита, составляющих глинистую часть каолинов, на электронно-микроскопических снимках показывают, что соотношение их толщины (вдоль направления [001]) и большого параметра в плоскости (001) варьирует от 1 : 10 до 1 : 20, что и обуславливает пластинчатый или тонколистоватый облик. Абсолютные средние размеры большинства дисперсных кристалликов каолинита изменяются от 0,2 до 3—4 мкм по большому параметру (длине) и от 13 до 100 нм по толщине. Разумеется, в каолиновых породах в большем или меньшем количестве встречаются более крупные пластинчатые частицы каолинита (до 50 мкм и более по длине), но они уже представляют собой не индивидуальные монокристаллы, а в основном поликристаллические ориентированные сростки, образовавшиеся в результате псевдоморфного замещения породообразующих слюд и других минералов.

Судя по статистически обработанным данным измерений частиц каолинита тонкой фракции, их размерность в общем увеличивается в следующей последовательности: для профилей выветривания I и II типов — каолиниты по биотит-плагиоклазовым гнейсам, гранитам, аплито-пегматоидным гранитам и пегматитам (табл. 4), для профилей выветривания III и IV типов — каолиниты по амфиболитам, анортозитам и меланократовым габброидам (табл. 5).

Соотношение параметров частиц, определяющее характер облика индивида (главным образом, степень уплощенности) не зависит

от абсолютных размеров и поэтому отмечается иная приуроченность каолинитов, отличающихся по этому признаку, к определенным профилям выветривания. Так, за небольшим исключением, каолиниты из профилей выветривания гнейсов, аплито-пегматоидных гранитов и пегматитов характеризуются таблитчатым обликом ( $K_{\phi} = 8,9 \div 15,0$ ), тогда как из профилей выветривания гранитов и мигматитов — как собственно пластинчатым обликом ( $K_{\phi} = 15 \div 30$ ), так и близким к чешуйчато-листоватому ( $K_{\phi} > 30$ ). Это видно при сопоставлении каолинитов из коры выветривания различных частей УЩ и в пределах одного района или даже одного и того же месторождения. Примером последнего может служить материал, полученный при детальном исследовании каолинитов Глуховецкого месторождения [43, 119]. Относительно хорошо окристаллизованные кристаллиты, слагающие литологические разности глуховецкого каолина, которые образовались по чудново-бердичевским, порфириновидным, пегматоидным гранитам и биотит-плагиоклазовым гнейсам, заметно отличаются по величине коэффициента формы.

Таблица 5

Средние значения параметров (нм) и  $K_{\phi}$  частиц некоторых каолинитов из профилей выветривания III и IV минералогических типов (по измерениям 600 видов каждого образца)

Профиль выветривания	Номер образца	a	b	c	$K_{\phi}$	$W_k$	Индекс окристаллизованности
Гранодиоритов	336/5	426	255	21,8	21,1	57,8	5,5
Анортозитов	240/6	497	293	66,0	9,2	175	2,5
»	240/8	339	200	26,7	14,4	86,4	3,5
»	236/4	340	130	40,0	11,1	—	2,5
»	236/7	429	249	94,0	6,28	136,5	4,0
»	10137/6	312	191	26,1	13,6	65,7	1,5
»	10137/9	402	220	25,3	19,5	55,8	1,5
»	2439/5	290	177	17,5	17,1	—	2—3
Габбро-анортозитов	4085/25	413	243	20,9	21,4	88,4	5,5—6,0
»	2435/4	638	401	79,3	9,6	120,3	2—3
Габбро-диабазов	393/4122	665	421	72,2	10,8	123,1	3—3,5
Пироксеновых габбро	9388/1	652	384	76,2	10,3	102	1—1,5
Амфиболитов	5587/1	233	141	12,4	21,1	40,4	3(7,5)*
»	11752/251	254	163	13,2	20,8	—	7,5(2,5)
Скарноидов	5444/4	289	169	17,6	18,0	—	2(7,5)

\* Указаны индексы окристаллизованности выделяющихся групп кристаллов в смеси.

Наименее совершенным кристалломорфологическим развитием характеризуются каолиниты из профилей выветривания основных пород (IV и меньше III минералогические типы), особенно лабрадоритов, габбро-анортозитов и других габброидов (индекс окристаллизованности равен 1—4) (фото 7, 10, 14, 15). Нередко они представлены частицами неправильной формы без явных признаков

кристаллографической огранки, т. е. имеют собственно ксеноморфную форму (фото 7, 15). Однако это не является общим и строгим правилом. В ряде профилей выветривания габброидов и амфиболитов встречены каолиниты относительно лучшей окристаллизованности, но все же отличающиеся от каолинитов из коры выветривания кислых пород или ее степенью, или очень малой размерностью частиц. Последнее довольно характерно для каолинитов из профилей выветривания амфиболитов, где, как уже отмечалось, установлены наряду с частицами ксеноморфной формы сравнительно мелкие (01—0,3 мкм), хорошо ограненные идиоморфные кристаллики каолинита. В зоне полной каолинизации отдельных профилей они составляют преобладающую часть тонкой фракции. Аналогичные кристаллы наблюдались в профиле выветривания скарноидов. Каолиниты из профилей выветривания монтмориллонит-каолинитового минералогического типа, но сформированные на кислых мезократовых породах (гибридные породы гранитоидного ряда, плагиоклазовые гнейсы, содержащие амфиболы и пироксены), по своим морфологическим особенностям часто довольно близки к тем, которые образовались в профилях каолинитового и гидрослюдисто-каолинитового типов. Среднее значение индекса окристаллизованности у них составляет 5—6,5. Что касается облика частиц каолинита, то в профилях выветривания габброидных пород доминирует, как правило, таблитчатый ( $K_{\phi} = 6,3—14,4$ ), а в профилях выветривания амфиболитов, гранодиоритов, пироксен-амфиболовых гнейсов, скарноидов — пластинчатый облик ( $K_{\phi} = 17,1—21,4$ ).

Отмеченные основные закономерности проявления кристалломорфологических особенностей у каолинитов из профилей выветривания различных типов являются в какой-то мере обобщенными, выведенными на основании анализа большого фактического материала. Они, естественно, не могут отразить исключения и все частные флуктуации этих особенностей в пределах однотипных, аналогичных или одних и тех же профилей. Тем не менее, установленное преимущественное образование каолинитов, отличающихся кристалломорфологическими особенностями индивидов, в профилях выветривания определенных типов и на отдельных стадиях или этапах каолинизации исходных пород отражают в определенной мере различия или нюансы в существовавших условиях возникновения и кристаллизации соответствующих разновидностей. Это относится не только к развитию тех или иных кристалломорфологических форм каолинитовых кристаллов, но и к их облику, поскольку он в значительной мере зависит от внешних условий, т. е. от режима среды кристаллообразования и анизотропии сил связи в кристалле. Принимая во внимание установленную закономерную зависимость чувствительности минералов к изменению условий кристаллизации, проявляющуюся в изменении их облика, от степени анизотропии связей в их структуре [96], можно полагать, что каолинит, подобно другим резко анизодесмическим минералам, может в определенной мере отражать условия среды минералообразования.

## СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКИМ И СТРУКТУРНЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ КАОЛИНИТОВ

В литературе встречаются немногочисленные, но различные, подчас противоречивые данные о соотношении между структурной упорядоченностью и морфологическим развитием кристаллов каолинита или об их зависимости. В одних публикациях отмечается соответствие степени структурного и кристалломорфологического совершенства кристаллов каолинита, т. е. когда структурно упорядоченные кристаллы имеют хорошую окристаллизованность индивидов [240], в других — обратная зависимость [181, 257] или отсутствие какой-либо связи между этими признаками [184, 244, 248, 282]. Это вызвано в известной мере тем, что соответствующие сопоставления проводились без учета различной генетической природы каолинитов, а в случае аллотигенного каолинита — его геологической истории и главное при невозможности однозначного различия сингенетических и эпигенетических нарушений структурного и (или) кристалломорфологического совершенства каолинитов. Из-за этих причин и конвергентного характера обсуждаемых признаков каолиниты осадочных толщ не являются благоприятным материалом для подобных исследований, поскольку часто нет надежных критериев для отличия аутигенного каолинита от аллотигенного, а также неизвестны первоначальные структурная и морфологическая характеристики последнего до вовлечения его в процесс седиментогенеза и степень их изменения на этой и последующих стадиях литогенеза. Более достоверные сведения на этот счет, очевидно, могут быть получены при исследовании каолинитов из остаточных кор выветривания, не подвергшихся эпигенетическим преобразованиям.

Анализ соотношения между структурной упорядоченностью и кристалломорфологическим развитием каолинитов на широко представленном материале коры выветривания УЩ указывает на определенную связь между ними.

Показателем в этом отношении характер расположения и группировки точек, отвечающих специально исследованным каолинитам, в осях: индекс упорядоченности — индекс окристаллизованности (рис. 22). На приведенной диаграмме залитыми точками обозначены каолиниты из профилей выветривания каолинитового и гидрослюдисто-каолинитового типов, а кружками — из монтмориллонит-каолинитового и гетит-(гипсбит)-монтмориллонит-каолинитового типов. Первые доминируют в правой верхней части поля диаграммы, отвечающей относительно высоким и наивысшим значениям индексов упорядоченности и окристаллизованности, а вторые — в левой нижней части поля, заключенной в пределах низких и относительно низких значениях этих показателей. И наконец, в средней, центральной части поля, располагаются некоторые каолиниты, образованные в профилях выветривания различных минералогических типов. Таким образом, для коры выветривания кислых пород характерны каолиниты с упорядоченной или относитель-

но упорядоченной структурой и более или менее полным кристалломорфологическим развитием (фото 1—6), тогда как структурно и кристалломорфологически несовершенные каолиниты образуются главным образом в коре выветривания основных и средних пород (фото 10, 14, 15). Характерна общая закономерность: упорядоченные каолиниты представлены, как правило, хорошо окристаллизованными индивидами: наряду с заметным уменьшением упорядоченности структуры этого минерала ухудшается окристаллизованность его индивидов. Изменение морфологических особенностей по мере нарушения упорядоченности структуры каолинитов может наблюдаться и на более ограниченном материале, например в пределах Глуховецкого месторождения каолинита [119], но оно проявляется менее отчетливо из-за относительно небольших изменений сопоставляемых признаков. Установленная закономерность вполне понятна в общетеоретическом плане, поскольку бесспорно то, что структура (содержание) определяет морфологию (форму). Реальные кристаллы в морфологическом отношении во всех случаях оказываются продуктом идеальной структуры, реального строения и физико-химических факторов среды [25, 51, 138]. В объеме исследованного материала отмечается определенное количество случаев большего или меньшего отклонения от преобладающего соотношения признаков, т. е. некоторые каолиниты обладают лучшей или, наоборот, худшей окристаллизованностью, чем следует ожидать, исходя из величины их индекса упорядоченности по аналогии с большинством исследованных образцов. Так, например, в некоторых профилях выветривания кислых пород встречен ряд не вполне упорядоченных каолинитов, представленных морфологически хорошо развитыми кристаллами идиоморфной или полуидиоморфной формы (фото 6). И напротив, некоторые каолиниты, в том числе из профилей выветривания основных пород, имеют относительно высокий индекс упорядоченности, но несовершенное кристалломорфологическое развитие (фото 7). Поэтому на диаграмме (рис. 22) наблюдается значительный разброс соответствующих точек, свидетельствующий не только об известной приближенности в оценке структурных и морфологических особенностей этих специфических объектов, но и о наличии нескольких факторов, в различной степени влияющих на характеристику каждого из этих сопоставленных признаков. Очевидно,

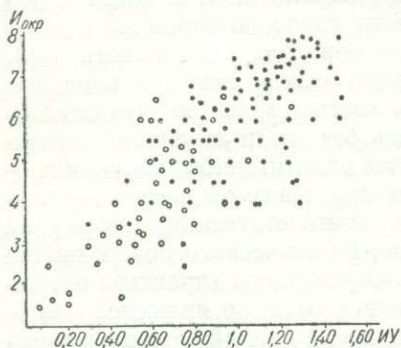


Рис. 22. Соотношение между структурной упорядоченностью и окристаллизованностью каолинитов из коры выветривания кристаллических пород кислого и основного ряда.

логическом отношении во всех случаях оказываются продуктом идеальной структуры, реального строения и физико-химических факторов среды [25, 51, 138]. В объеме исследованного материала отмечается определенное количество случаев большего или меньшего отклонения от преобладающего соотношения признаков, т. е. некоторые каолиниты обладают лучшей или, наоборот, худшей окристаллизованностью, чем следует ожидать, исходя из величины их индекса упорядоченности по аналогии с большинством исследованных образцов. Так, например, в некоторых профилях выветривания кислых пород встречен ряд не вполне упорядоченных каолинитов, представленных морфологически хорошо развитыми кристаллами идиоморфной или полуидиоморфной формы (фото 6). И напротив, некоторые каолиниты, в том числе из профилей выветривания основных пород, имеют относительно высокий индекс упорядоченности, но несовершенное кристалломорфологическое развитие (фото 7). Поэтому на диаграмме (рис. 22) наблюдается значительный разброс соответствующих точек, свидетельствующий не только об известной приближенности в оценке структурных и морфологических особенностей этих специфических объектов, но и о наличии нескольких факторов, в различной степени влияющих на характеристику каждого из этих сопоставленных признаков. Очевидно,

среди различного рода дефектов кристаллов каолинита, отражающихся на разрешении дифракционной картины и, следовательно, на интегральной величине индекса упорядоченности, их морфологическое развитие определяется главным образом мозаичным, блоковым или микропсевдодвойниковым строением кристалла; вероятно, в меньшей степени — нарушениями упорядоченности внутри структурных слоев (псевдомоноклинизацией) и в незначительной мере — энергетически квазиэквивалентными сдвигами структурных слоев вдоль оси *b*. Различное соотношение таких дефектов в кристаллах каолинита не может не отразиться на степени зависимости их морфологии от реального внутреннего строения. В то же время, разрешение дифракционной картины в значительной мере определяется помимо прочих факторов размерностью доменов или блоков кристалла и степенью их взаимной разориентировки. Поэтому величина интегрального эффекта (ИУ) различных каолинитов может значительно варьировать при весьма близкой их кристалломорфологической характеристике. Окончательное прямое решение вопроса о характере зависимости кристалломорфологического развития от совершенства внутреннего строения кристаллов каолинита с дифференциацией основных факторов, его определяющих, может быть достигнуто лишь при детальном структурном и кристалломорфологическом исследовании одних и тех же монокристаллов. Несколько косвенные, но вполне достоверные данные получены при топологических микроморфологических исследованиях каолинитов с помощью вакуумного декорирования [118]. Установлено, что частицы каолинита, проявляющие тонкомозаичное или блоковое строение, отчетливо видимое по своеобразным картинам декорирования, обычно имеют довольно слабое кристалломорфологическое развитие (фото 21, 23). Следует иметь в виду, что на кристалломорфологическое развитие кристаллов каолинита при псевдоморфном его образовании по стадийным смектитовым минералам в большей мере может также влиять очень малый размер<sup>1</sup> и неправильная форма кристаллитов протоминералов, пространственно лимитирующих рост и естественное развитие огранки новообразующихся индивидов.

О соотношении между абсолютной размерностью частиц каолинита и степенью упорядоченности структуры в литературе приведены крайне противоположные сведения. Одни исследователи утверждают о наличии прямой зависимости, т. е. о возрастании степени упорядоченности каолинита с увеличением класса фракций [4, 273], другие — констатируют обратную зависимость [249, 287]. Нетрудно объяснить эти расхождения, если учесть, что исследованные каолиниты, несомненно, имеют сугубо индивидуальные генетические особенности, вызванные как условиями образования, так и дальнейшими изменениями аллотигенных каолинитов в процессе седиментогенеза. Предполагая возможное действие на эти признаки

<sup>1</sup> Даже по отношению к каолинитовым кристаллам [219].

множества неучтенных факторов, вопрос об их соотношении следует ставить в большинстве случаев (особенно для вторичных каолинов) не в причинно-следственной связи, а лишь *de facto*.

Для выявления возможного предпочтительного распределения кристаллов каолинита различной упорядоченности по размерности в отдельных пробах первичных каолинов из зоны полной каолинизации профилей выветривания I, II и III минералогических

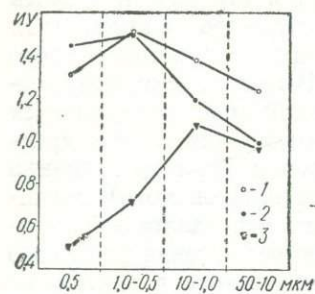


Рис. 23. Зависимость индекса упорядоченности каолинита от размерности фракции в профилях выветривания различных минералогических типов.

Каолинит: 1 — по пегматоидным гранитам, 2 — по биотит-плагиоклазовым гнейсам, 3 — по амфибол-пироксеновым гнейсам.

пироксен-плагиоклазовых гнейсов тонкодисперсный упорядоченный каолинит образуется в основном по кислому плагиоклазу (и калиевому полевоому шпату), тогда как крупночешуйчатый и менее упорядоченный каолинит псевдоморфно замещает чешуйки слюды, что и обуславливает установленное распределение кристаллов. Иная картина наблюдается в профиле выветривания амфибол-пироксен-плагиоклазовых гнейсов. С уменьшением размерности фракций степень упорядоченности каолинита заметно уменьшается, поскольку в них увеличивается относительное количество неупорядоченного каолинита, образовавшегося по смектитовым минералам, и уменьшается количество сравнительно упорядоченного каолинита, заместившего плагиоклаз. Несколько снижается степень упорядоченности каолинита самой крупной фракции за счет его кристаллов, образовавшихся по биотиту. Довольно близкой степенью упорядоченности характеризуется каолинит различных фракций, образовавшихся по пегматоидному граниту, поскольку исходным материалом здесь служил в основном полевоый шпат.

Четкой корреляции между степенью структурной упорядоченности и средними размерами частиц каолинита вдоль [001] или их толщиной в объеме изученного материала не обнаружено.

Однако уверенно наблюдается, хотя и со значительным разбросом значений, вполне определенная прямая зависимость между степенью окристаллизованности каолинитовых индивидов и их минимальным параметром (толщиной) для большей части изученного материала, особенно для идиоморфных и гипидиоморфных форм каолинитовых кристаллов (см. табл. 4, 5). Очевидно, установленная зависимость

вполне закономерна, поскольку увеличение степени окристаллизованности выражается если и в резко анизотрическом, то все же в двумерном развитии граней вертикального пояса кристаллов.

#### МИКРОТОПОМОРФОЛОГИЯ КАОЛИНИТОВ

Описанные выше морфологические особенности различных каолинитов, хотя и установлены при больших увеличениях, все же относятся, учитывая размерность индивидов, к категории второго порядка. Следует отметить, что они, характеризуя с той или иной степенью полноты форму кристаллов в целом, по-видимому, менее чувствительны к степени упорядоченности внутренней структуры, проявлению различных дефектов, чем гранная ультрамикроморфология или микротопография поверхности.

Электронно-микроскопическое изучение ультрамикроморфологии базопинакоидных поверхностей кристаллов серии каолинитов из коры выветривания, вторичных каолинов, а также тонкодисперсного диккита гидротермального происхождения выполнено с помощью метода вакуумного декорирования золотом [118]. Возможность применения данного метода для изучения микротопографии поверхности или ультрамикроморфологии минералов группы каолинита очень хорошо была показана Г. С. Грицаенко и Н. Д. Самоиным [29]. Этот метод был независимо разработан Г. Бассетом [148] и К. Селла, П. Конже и Ж. Трилла [267] при изучении процесса эпитаксиального нарастания конденсированных частиц золота и формирования тонких монокристаллических пленок этого металла на поверхности ионных кристаллов и впоследствии применен для изучения кристаллов галогенидов и главным образом галита.

Сравнительному микротопологическому изучению кристаллов подвергнуты образцы каолинитов из профилей выветривания собственно каолинитового, гидрослюдисто-каолинитового и монтмориллонит-каолинитового минералогических типов, в том числе отобранные в пределах Глуховецкого и Майдан-Вильского месторождений. Эти каолиниты отличаются степенью упорядоченности кристаллической структуры и совершенством кристалломорфологического развития. Кроме того, исследовались каолиниты промышленных месторождений вторичных каолинов (Пологского, Владимирского, Глуховского), а также тонкодисперсный диккит Береговского месторождения. Последний был использован в качестве тест-объекта, а также для наблюдения общего характера картин декорирования политической модификации каолинитовой структуры высокой степени упорядоченности.

На отдекорированной базопинакоидной грани диккита проявилась весьма четкая характерная картина, обусловленная избирательным осаждением частиц золота на хорошо развитых микроступенях (фото 16). Распределение прямолинейных микроступеней подчиняется псевдогексагональному мотиву структуры. В зависимости

от их высоты они маркируются одно-, двух- и трехрядными цепочками гранул золота, причем на изученных кристаллитах преобладают первые. Многочисленные ступени ориентированы параллельно трем кристаллографическим направлениям и поэтому объединяются в три группы, или системы. В каждую систему входят микроступени, параллельные двум определенным ребрам кристаллита. Между ступенями заключены различной величины атомарно гладкие участки поверхности кристаллита, где частицы золота расположены беспорядочно и в значительно меньшем количестве, чем на микроступенях. Изредка встречаются отдельные участки поверхности со сравнительно высокой плотностью «заселения» гранулами металла, что, по всей вероятности, связано с концентрацией в этих местах точечных дефектов. Насколько удалось наблюдать, все развитые грани кристаллов диккита, за исключением базопинакоидных, очень плотно декорируются гранулами золота, располагающимися по едва различимым близким линиям, параллельным структурным слоям. Сравнительно повышенная плотность расположения конденсированных здесь частиц золота объясняется большой концентрацией способствующих этому активных центров в местах образования оборванных связей.

Следует отметить, что на имеющихся микрофотографиях берегового диккита обычно наблюдается более упрощенная картина декорирования по сравнению с установленной на дикките Бырхи-Шибирского месторождения [121]. Это, по-видимому, следует объяснить генетическими различиями данных диккитов.

Сравнительное изучение ряда каолинитов дало возможность установить определенную общую зависимость между степенью упорядоченности структуры этого минерала и характером микрорельефа поверхности его кристаллов, выявляемого с помощью декорирования. Если на базопинакоидной поверхности кристаллов структурно весьма упорядоченного каолинита ( $IУ = 1,40 \div 1,55$ ), как и диккита, образуется четкая правильная (регулярная) картина декорирования псевдогексагонального мотива, обусловленная проявлением закономерной системы микроступеней структурно единого тела, то индивиды неупорядоченных каолинитов ( $IУ = 0,2 \div 0,6$ ) дают совершенно иную, неправильную картину из-за микромозаичного строения и проявления различного рода дефектов. Проиллюстрируем типичные картины декорирования поверхности кристаллов в порядке уменьшения степени упорядоченности структуры исследованных каолинитов, определенной порошковым методом рентгенографически и электронографически.

Базопинакоидная поверхность кристаллов весьма совершенных каолинитов<sup>1</sup> характеризуется ярко выраженным псевдогексагональным узором декорирования и относительной простотой, поскольку последний является основным и определяющим мотивом ри-

<sup>1</sup> Из профилей выветривания пегматоидных и чудново-бердичевских гранитов, биотит-плагиоклазовых гнейсов (Глуховецкое месторождение).

сунка (фото 17, 19). Отдельные цепочечные прямые линии, маркирующие микроступени, обычно имеют значительную протяженность, прослеживаясь по всей или большей части поверхности кристалла. Это создает впечатление целостности и структурной однородности наблюдаемых индивидов каолинита в отличие от частиц несовершенных каолинитов, описанных ниже. Что касается ровных участков поверхности, заключенных между отдельными микроступенями, то на них частицы золота распределены беспорядочно и неравномерно. На одних участках зафиксировано лишь несколько гранул металла, тогда как на других отмечается значительная их концентрация. Как правило, усложнения микротопографии кристаллитов этого каолинита, связанные с отклонением от псевдогексагонального мотива распределения ступеней и их прямолинейности, довольно редки.

Каолиниты, обладающие сравнительно меньшей степенью упорядоченности кристаллической структуры ( $IУ = 0,9—1,2$ )<sup>1</sup>, отличаются от описанных выше и усложненной микротопографией поверхности кристаллитов. Геометрически правильный прямолинейный мотив рисунка здесь еще хорошо виден, однако он уступает место многочисленным, неправильной формы фигурам декорирования (фото 18). Ступени роста располагаются, подчиняясь псевдогексагональному мотиву структуры, однако они малочисленны и менее развиты в длину, более дробные, разобщены разнородными участками поверхности. Полигональные фигуры, образованные при сочленении ступеней, которые ориентированы вдоль различных кристаллографических направлений, наблюдаются сравнительно реже. Резко неравномерное распределение гранул золота выявляет наличие тонких сростков субиндивидов и энергетически разнородных участков поверхности. Здесь, среди участков, хаотически покрытых редкими гранулами металла, довольно контрастно выделяются небольшие области с высокой плотностью заселения этими частицами (фото 18, 19). Они довольно четко оконтурены, имеют различную неправильную, приближенно изометричную форму и размеры около 0,05—0,3 мкм в поперечнике. Частицы золота часто образуют не прямые, а плавно изогнутые извилистые линии, петлеобразные фигуры. Такая картина декорирования отражает неоднородность поверхности кристаллита, обусловленную возможным наличием дислокаций, концентрацией точечных дефектов и наличием полей напряжений.

Микротопография каолинитов <sup>2</sup> еще более низкой степени упорядоченности ( $IУ = 0,5—0,8$ ) характеризуется отсутствием четко выраженных систем ступеней роста, которые объединяли бы, как в каолините совершенной структуры, многочисленные параллельные

<sup>1</sup> Из профиля выветривания гранитов кировоградского типа, зоны частичной каолинизации профиля выветривания чудново-бердичевских гранитов.

<sup>2</sup> Из некоторых профилей выветривания гидрослюдисто-каолинитового (Майдан-Вильское месторождение) и монтмориллонит-каолинитового типов (Коростенский плутон).

микроступени или «торцовые» края элементарных слоев. Декорирующие частицы обычно располагаются рядами или цепочками самой различной конфигурации, которые, пересекаясь между собой, образуют как бы сетку без определенного повторяющегося мотива (фото 20, 21).

Сетчатый или ячеистый характер картины декорирования, по всей вероятности, обусловлен не только проявлением различного рода дефектов структуры, но и блоковым, мозаичным строением кристаллитов. Относительно редко наблюдаются единичные короткие прямолинейные цепочки, образующие между собой углы, близкие к  $120^\circ$  (фото 20, указано стрелками). Расположение и ориентация этих рядов в самых различных участках поверхности кристаллита подчиняются единому структурному мотиву. Это свидетельствует о существовании энергетически разнородных, а также взаимно разориентированных участков в пределах одного кристалла-матрицы.

Зародыши золота, распределяясь на поверхности кристаллита неравномерно, выявляют участки, которые отличаются плотностью заселения гранулами и, следовательно, поверхностной активностью.

Подобную, но только еще более усложненную картину декорирования имеет каолинит Владимирского месторождения (фото 21) ( $IY = 0,3-0,4$ ). Помимо неправильного ячеистого, мозаичного характера рисунка здесь выявляется большое число субиндивидов, выросших на поверхность кристаллитов. Многие из них настолько мелкие и тонкие, что могли быть обнаружены лишь с помощью метода декорирования. Картины декорирования в целом отражают микроагрегативный, мозаичный характер строения отдельных частей этого каолинита.

Кристаллиты каолинита Пологского месторождения с крайне неупорядоченной кристаллической структурой ( $IY = 0,1-0,3$ ) также характеризуются довольно сложным рисунком декорирования поверхности (фото 22), главным элементом которого является неправильный сетчатый или ячеистый узор, отмечавшийся на кристаллах майдан-вильского и владимирского каолинитов. Геометрически правильные элементы микротопографии имеют сугубо подчиненное значение. Единичные короткие прямолинейные цепочки золота, редко образующие полигональные фигуры с углами, близкими к  $120^\circ$ , встречаются лишь на отдельных частицах, которые не типичны для данного каолинита.

Аналогичный тип картины декорирования установлен и для весьма неупорядоченных каолинитов из профилей выветривания монтмориллонит-каолинитового минералогического типа (фото 23).

Необходимо отметить, что при описании результатов декорирования каолинитов приведены типичные картины, наблюдаемые на подавляющем большинстве кристаллитов каждого образца. По каждому из них было получено большое количество электронных микрофотографий декорированных поверхностей кристаллитов с раз-

личных препаратов и с дублированием всего процесса декорирования и изготовления препаратов. Естественно ожидать в составе таких тонкодисперсных образований, какими являются каолины, наличие индивидов каолинита, резко отличающихся от основной массы кристаллитов степенью совершенства кристаллической структуры, типом и количеством дефектов и, следовательно, согласно полученным данным, характером микрофотографии поверхности. И действительно, при просмотре большого числа электронных микрофотографий были выявлены отдельные кристаллиты, отличающиеся характером декорированной поверхности от основной массы частиц данного образца. Это обстоятельство свидетельствует не только о том, что в каолинах находятся кристаллы с различной структурной упорядоченностью, образовавшиеся по различным исходным минералам, но и еще об одном достоинстве метода, который дает возможность выявить такие различия.

На данном этапе исследований еще трудно интерпретировать и однозначно объяснить все наблюдаемые элементы микрорельефа, однако полученные данные позволяют утверждать что с уменьшением степени упорядоченности структуры картина декорирования поверхности кристаллов каолинита значительно усложняется. Это происходит вследствие проявления различного рода дефектов структуры, строения кристаллов и связанных с ними энергетических аномалий, которые преимущественно влияют на формирование картины декорирования неупорядоченных каолинитов по сравнению с основным псевдогексагональным мотивом структуры. Последний при мозаичном строении кристалла и отсутствии вследствие этого единой системы микроступеней четко не проявляется. Его влияние на гранную микроморфологию в полной мере сказывается лишь на структурно совершенных кристаллах каолинита.

Общий характер микрофотографии поверхности кристаллитов для крайних разностей оказывается настолько типичным, что представляется возможным судить по нему с известной степенью достоверности о совершенстве или несовершенстве структуры каолинита. Это особенно важно при изучении индивидуальных кристаллов смеси, где могут быть частицы с самой различной степенью структурной упорядоченности, тогда как порошковые дифракционные методы дают статистически усредненную картину для образца в целом.

#### МОРФОЛОГИЯ ГАЛЛУАЗИТОВ

Вскрытое в результате применения электронной микроскопии морфологическое своеобразие галлуазита, состоящее, как известно, в совершенно необычной форме и строении кристаллитов (цилиндрической, трубчатой, призматическо-трубчатой и т. п.), широко обсуждается и описывается в литературе. Исследователями опубликованы разноречивые мнения об истинных форме и строении

кристаллитов (на морфологическом уровне), а также о причинах, их обуславливающих.

Большое внимание к своеобразной морфологии галлуазита объясняется помимо чисто теоретического интереса тем, что она, по-видимому, отражает условия образования минерала и влияет на некоторые физические и реологические свойства. Проследим лишь бегло эволюцию представлений о морфологии галлуазита, вызывающих много вопросов, которые однозначно еще не решены.

Первые наблюдения в электронном микроскопе показали, что частицы галлуазита имеют вид расщепленных стержней [268] или «иглоподобных кристаллов» [223]. Позже на основании детальных электронно-микроскопических исследований Т. Бейтс и др. [151] пришли к выводу, что галлуазит образует полые трубки, многие из которых продольно расщеплены, сплющены или частично развернуты в результате напряжений, возникающих при их дегидратации до метагаллуазита. Авторы объяснили трубчатую форму кристаллитов изгибанием двуслойных каолинитовых слоев вследствие возникновения внутренних напряжений (в слоях) из-за несоответствия размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток структурного слоя. По их мнению, деформация структурных слоев реализуется, поскольку в галлуазите расстояние между ними больше, чем в каолините, и между структурными слоями находится вода. Установив трубковидные частицы галлуазита с полигональным очертанием поперечного сечения, брусковидные частицы или планки с элементами кристаллографической огранки, листоватые частицы с закрученными краями, Т. Бейтс и Дж. Комер [150] сделали вывод о наличии в каолинитовой группе полной морфологической серии или постепенных морфологических переходов от гексагональных пластинок каолинита через планки к трубкам, оолитоподобным завиткам галлуазита и к округлым зернам аллофана. Предположения о возникновении трубчатых частиц галлуазита в результате свертывания в трубки тонких каолинитовых листов приведены в некоторых более поздних работах [134, 159, 214].

Полиэдрическую призматическую форму индивидов галлуазита блестяще выявили Г. С. Грицаенко, Е. С. Рудницкая и А. И. Горшков [28], показав, что кристаллиты могут быть как сплошными, так и трубковидными. Согласно микродифракционным исследованиям [39, 137], эти полигональные частицы являются не монокристаллами, а своеобразными закономерными сростками, которые состоят из радиальных зон, идущих от общей оси и образующих в совокупности тела удлинённого призматического облика. Слои каждой зоны параллельны соответствующей внешней грани призмы, а ось удлинения обычно весьма близка направлению оси  $b$  структуры. Интересные данные о зарождении и эпитактическом росте галлуазитовых слоев на ранней стадии в виде пластинчатых, ромбовидных кристаллов на плоскости (001) олигоклаза были получены С. С. Чекиным, Н. Д. Самтоиным и В. И. Финько [134] с помощью методов вакуумного декорирования и микродифракции.

Они установили, что галлуазит растет в виде звездчатых закономерных сростков (двойников, тройников и т. д.) с пластинчатыми лучами. Авторы полагают, что обычные для галлуазита трубчатые кристаллы образуются в результате закручивания пластинчатых лучей с краев на более поздней стадии их роста.

Несмотря на огромное количество литературы, посвященной галлуазиту, многие стороны его онтогенеза все еще слабо изучены. Часть взаимосвязанных вопросов относительно строения и механизма образования его индивидов, а также и факторов, обуславливающих кристаллизацию именно этой ( $2 M_1$ ) политипной модификации группы каолинита, остаются открытыми.

Ниже приводятся обобщенные данные электронно-микроскопического изучения галлуазитов из коры выветривания УЩ, а также Береговского гидротермального месторождения, позволяющие уточнить некоторые представления о форме, строении и онтогенезе их своеобразных индивидов.

Галлуазиты, представленные индивидами трубчатого цилиндрического облика и различного, чаще относительно малого размера, в изобилии встречаются в коре выветривания ультраосновных пород Среднего Побужья. Здесь преобладают галлуазиты тонкодисперсной, короткотрубчатой разновидности, отдельные почти uniformные индивиды которой имеют соотношение основных параметров от 4 : 1 до 6 : 1. Абсолютный размер их составляет 0,25—0,35 мкм по длине и 0,06—0,10 мкм в поперечнике (фото 24, 25). Реже встречается галлуазит в виде более крупных и удлиненных трубок, достигающих 3 мкм по удлинению. Цилиндрическая форма индивидов этих галлуазитов отчетливо видна на оттененных препаратах (фото 24). Трубчатое строение индивидов фиксируется на снимках реплик свежих сколов массивного колломорфного галлуазита, когда частицы располагаются вертикально и в плоскости скола обнажается их поперечное сечение округлой формы (фото 25). Сравнительное изучение одних и тех же частиц этого галлуазита до нагревания, после нагревания при  $200^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов в вакууме (остаточное давление  $1-3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст.) и после нагревания при  $550-600^{\circ}\text{C}$  в течение одного часа при остаточном давлении того же порядка не обнаружило каких-либо изменений их морфологии [113]. Наряду с изучением ненарушенного галлуазита методом коллодиевых реплик (получаемых без вакуумирования) эти данные не подтверждают мнения о нарушении целостности кристаллитов в результате дегидратации [136, 151, 243]. По-видимому, отмечаемые некоторыми исследователями изменения морфологии галлуазита в большинстве случаев происходят в результате механических воздействий, которые реализуются как в природных условиях, так и в процессе препарирования.

Галлуазиты в виде удлиненных, призматических кристаллитов установлены в отдельных разновидностях турбовского каолина в тесной смеси с каолинитом. Основные, несколько идеализированные морфологические разности галлуазитовых частиц здесь представ-

лены цилиндрическими формами, а также уплощенными и ограниченными, напоминающими сильно вытянутые по шестерной оси гексагональные призмы (фото 26). Большинство индивидов галлуазита имеет размер от 1 до 7 мкм в длину и от 80 до 20 нм в ширину (или по наружному диаметру), причем многие частицы, особенно цилиндрические, имеют постоянный поперечный размер (диаметр). Значительно реже наблюдаются индивиды весьма оригинальной формы, обусловленной резким изменением их ширины (толщины) в пределах одной и той же частицы, что сопровождается также изменением цилиндрической формы на ограниченную или наоборот. Для выяснения эволюции морфологических особенностей частиц, видимо, важно отметить, что более тонкая (она же и центральная) часть частицы, как правило, обладает цилиндрической формой, тогда как утолщенная — полигональной. К такому же выводу приходим на основании статистического сопоставления поперечных размеров цилиндрических и ограниченных индивидов: у первых они меньше, чем у вторых. Между уплощенными и призматическими частицами, по-видимому, нет принципиальной морфологической разницы, так как уплощенные частицы являются производными или разновидностями призматических. Судя по изображениям отдельных галлуазитовых частиц, обнаруживающих постепенный переход от полной грани призмы к уплощенной досковидной форме, последняя обусловлена преимущественным развитием двух граней из шести. На отдельных гранях некоторых кристаллитов проявляется слоистость за счет ступенчатого нарастания одного слоя с неправильными контурами на другой. Нередко удается видеть нарастание псевдогексагональных пластинчатых кристаллов на гранях этих своеобразных индивидов. Среди полностью ограниченных кристаллитов встречаются индивиды, у которых оси удлинения являются как бы винтовыми осями, т. е. грани и ребра призмы оказываются винтообразно скрученными (фото 26), что нередко наблюдается у нитевидных кристаллов [72].

Аналогичные морфологические особенности характерны для одной из двух основных разновидностей галлуазита Береговского месторождения [115], представленной относительно крупными кристаллитами размером 0,1—0,4 мкм в поперечнике и 9 мкм в длину. В отличие от индивидов турбовского галлуазита подавляющее большинство этих кристаллитов имеют четко выраженную призматическую огранку (фото 27); цилиндрические, короткостолбчатые, точнее короткотрубчатые индивиды составляют основную массу тонкодисперсной (второй) разновидности береговского галлуазита (фото 27, врезка).

Уникальные кристаллы галлуазита, заместившего крупную (до 15 см в поперечнике) друзу тонкопластинчатого альбита (клевеландита), были встречены в коре выветривания пегматитов в районе Володарск-Волынска. Рентгенографический анализ глинистой массы псевдоморфозы показал типичную дифракционную картину метагаллуазита, базальный рефлекс которого при 7,3 Å сместился до

14 Å после насыщения его К-ацетатом и до 10 Å после отмыывания комплекса водой. Электронно-микроскопическое изображение угольных реплик свежего скола массивного, ненарушенного образца выявило огромные (около  $1 \times 12$  мкм) упорядоченно уложенные призматические кристаллы (фото 28). Помимо размеров кристаллы этого галлуазита поражают очень хорошо развитой огранкой, часть которой, возможно, представлена индукционными гранями совместного роста. Необычным, уникальным явлением для ограненных индивидов галлуазита является наличие у многих кристаллов четко выраженной ограненной головки (фото 28). Редкий электронно-микроскопический снимок продольно разломанного кристалла, аналогичного описанным, демонстрирует наличие внутренней полости, содержащей очень тонкодисперсное, видимо, аморфное вещество (фото 29).

При электронно-микроскопических исследованиях пеликанитов — каолиновой массы, импрегнированной кремнеземом, были обнаружены цилиндрические трубчатые индивиды галлуазита, составляющие своеобразные кустовидные агрегаты, которые напоминают фрагменты сферолита, когда отдельные индивиды берут начало и расходятся из одного небольшого участка (фото 30). Сферолитоподобные кистевидные агрегаты галлуазита не являются редкостью. Их можно наблюдать с помощью реплик поверхности сколов массивного галлуазита, а также реплик неполностью диспергированных частиц. Подобные агрегаты описывались ранее [179].

Суммируя наблюдения, отметим следующее: 1) форма галлуазитовых индивидов может быть как округло-цилиндрической, так и ограненной призматической, причем в пределах одного образца первая присуща более тонким кристаллитам; 2) изучение методом реплик массивных образцов галлуазита и, кроме того, естественно «законсервированных» агрегатов (в пеликаните) однозначно свидетельствует о том, что резко удлиненная цилиндрическая или призматическая форма трубковидных частиц является первичной, возникшей в природных условиях в процессе кристаллогенеза; 3) частичная или полная дегидратация галлуазита не приводит к разрушению или «развертыванию» рулоноподобных кристаллитов, что косвенно свидетельствует о второстепенной роли воды в их морфогенезе.

Полученный фактический материал по кристалломорфологии галлуазита не дает возможности считать вполне обоснованными воззрения о морфогенезе своеобразных трубчатых индивидов галлуазита, которые основаны на механизме свертывания тонких каолиновых листов в цилиндры или трубки вследствие внутренних напряжений в элементарных слоях и наличия межслоевой воды, ослабляющей водородные связи. Такое, на наш взгляд, чисто механистическое представление, казалось бы, подкрепляется предложенной Т. Бейтсом и др. [151] и уточненной Е. Радословичем [255] структурной интерпретацией напряжений, возникающих в пределах элементарного слоя, что приводит к искривлению и, в конечном счете, закручиванию слоев. Оно формально подтверждается из-

вестным явлением изгибания и частичного свертывания тонких каолиновых чешуек, наблюдавшимся в природных условиях и воспроизведенным в лаборатории, под воздействием различных физических и химических факторов [187, 194, 244, 245, 286]. Деформация реализуется лишь при получении спайных выколов или пластинок каолинита очень малой толщины, поддающейся изгибанию под воздействием внутрислоевых напряжений. Это указывает на то, что фактор несоответствия метрик элементарных сеток каолиновой структуры может играть определенную роль в морфогенезе галлуазитовых индивидов, но вряд ли является определяющим. Указанным представлениям противоречит следующее. Во-первых, индивидуальные кристаллиты галлуазитов дают микродифракционную картину, присущую монокристаллам или их закономерным сросткам [39, 134, 137, 213], чего нельзя ожидать от механически свернутых в рулон, без структурного согласования смежных витков листоватых частиц, имитирующих в сечении текстурированный поликристалл. Во-вторых, каолиниты, обладающие идентичными структурными элементами, обычно представлены пластинчатыми, чешуйчатыми или таблитчатыми кристаллами, не проявляющими сами по себе тенденции к изгибанию и свертыванию. Можно возразить, что наличие межплоскостной воды у галлуазитов способствует этому. Но опыты по выяснению влияния дегидратации на морфологию галлуазита [108] и существование в природе пластинчатого галлуазита [134, 178] не подтверждают такого мнения.

В-третьих, с этих позиций необъяснимо образование полиэдрических форм и секториального строения галлуазитовых индивидов. Наконец, частое нахождение в естественном состоянии трубковидных галлуазитовых индивидов, объединенных в упорядоченные (текстурированные или сферолитоподобные) агрегаты, косвенно свидетельствуют о малой вероятности реализации такого механизма их образования. Наблюдаемые же в природе или получаемые в лаборатории свертки очень тонких каолиновых пластинок являются конвергентными формами по отношению к истинным кристаллитам галлуазита. Понятие конвергентности применяется здесь в общепринятом смысле для «обозначения элементов сходства в природе, не связанных общностью происхождения» [99, с. 853].

Одной из наиболее вероятных схем механизма роста цилиндрических кристаллитов галлуазита может служить модель формирования полых цилиндрических волокон с помощью осевых, радиальных и сдвоенных дислокаций [216]. По своему характеру эти дислокации отличаются от краевых или винтовых, но каждая из них позволяет реализацию неограниченного роста. Предложенная концепция была подтверждена блестящим исследованием К. Яда [292], установившим с помощью высокоразрешающего электронного микроскопа, что нити хризотил-асбеста имеют форму полых цилиндров, состоящих из спирально расположенных слоев.

Большое принципиальное подобие структур и морфологических особенностей галлуазитовых и хризотиловых кристаллитов дает

возможность проводить аналогию между их строением, а следовательно, и механизмом образования.

Наличие внутреннего продольного капилляра у кристаллитов обоих минералов объясняется дислокационным механизмом роста. Осевые каналы диаметром 0,1—0,3 мкм отмечаются в нитевидных кристаллах  $Al_2O_3$  с осевым закручиванием решетки [285], и, видимо, также связаны с дислокационным механизмом роста. Из расчетов Ф. Франка следует, что для снижения энергии дислокаций с большими векторами Бюргерса их ядро не должно зарастать [185].

Решающая роль в формировании цилиндрических кристаллитов, по-видимому, принадлежит дислокационному механизму роста в сочетании с внутрислоевыми напряжениями. Дальнейшая эволюция цилиндрической частицы в призматическую может произойти при ее утолщении и значительном уменьшении кривизны поверхностных слоев, когда на них слой за слоем нарастут по механизму поверхностного зарождения плоские параллельные слои, придающие ей в результате геометрического отбора полиэдрическую поверхность или огранку. Разумеется, каждая система параллельных между собой и внешней поверхности слоев является структурно независимой от других и представляет монокристалльный сектор, установленный электронно-микроскопическим и микродифракционным исследованиями [39]. Таким образом находят свое объяснение и описанные выше факты: наличие как цилиндрических, так и призматических кристаллитов галлуазита, констатация того явления, что первые составляют внутреннюю часть вторых; значительное превышение поперечного размера призматических кристаллитов по сравнению с цилиндрическими вообще и соответствующих частей одного и того же кристаллита, обнаруживающего двоякую форму, в частности; сохранение морфологических особенностей частиц после полной дегидратации и т. д. Окончательное решение вопросов морфогенеза и онтогенеза галлуазита станет возможным после исследований строения цилиндрических кристаллитов, особенно в их поперечных сечениях, на приборе высокого разрешения, позволяющем наблюдать отдельные структурные слои и дислокации.

С морфогенетических позиций трубковидные кристаллиты галлуазита следует рассматривать как результат резкого проявления анизотропии связей в структуре (еще более усиленной по сравнению с каолинитом наличием межслоевой воды) в условиях кристаллизации, обуславливающих высокую степень различия подвижностей минералообразующих элементов. Одним из важных параметров таких условий, видимо, является значение рН, достаточно низкое, судя по литературным данным, для галлуазита.

Кроме того, при расшифровке условий кристаллизации и морфогенеза своеобразных кристаллитов галлуазита их морфологические особенности могут быть интерпретированы как результат стремления кристаллизующегося индивида анизодесмического слоистого силиката к возможно минимальному поверхностному натяжению.

ПРОЦЕСС КАОЛИНИЗАЦИИ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОД  
ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИКАОЛИНИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ  
ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

С тех пор как естествоиспытатели заметили определенную генетическую связь между глинистыми образованиями, включая почвы, и кристаллическими породами, вопросы, связанные с сущностью, факторами, а также механизмом выветривания и образования вторичных (глинистых) минералов, легли в основу многочисленных экспериментальных работ и полевых наблюдений. Эти материалы с разной степенью детальности сведены в работах И. И. Гинзбург [17—21], Ф. В. Чухрова [136], В. П. Петрова [92, 93, 96], Е. Г. Куковского [64, 65], Р. Грима [26], В. Д. Келлера [50, 221], Ж. Милло [76] и др. Они дали возможность объективно установить сущность и основные факторы физико-химического выветривания породообразующих минералов вообще и полевых шпатов в частности, а также общую направленность минеральных превращений, происходящих при этом.

Опубликованные результаты петрографо-минералогических исследований продуктов выветривания различных пород и минералов далеко не всегда согласуются между собой, поскольку процессы выветривания и минералообразования протекали в неодинаковых геологических и физико-химических условиях. Поэтому было бы неправильным абсолютизировать какую-либо одну схему минералогических превращений породообразующих минералов, основанную на частных, конкретных наблюдениях, противопоставлять ее другим или пытаться применить для всех случаев выветривания кристаллических пород.

П. А. Земятченский [40, 42] впервые установил, что при выветривании полевых шпатов в северных районах СССР возникает гидрослюда. В. П. Петров [94] отметил подобное явление при изучении уральских каолинов и в настоящее время считает, что выветривание полевых шпатов, их каолинизация идет через стадию образований слюд и гидрослюд по схеме: полевой шпат → мусковит (серицит) → гидромусковит → каолинит [95]. Ж. Милло [76] указывает на серицитизацию полевых шпатов, развивающуюся на начальных этапах выветривания или предшествующую поверхностному выветриванию. Й. Бабурек [146] при изучении продуктов выветривания по-

левых шпатов гранитов района Рудных Гор отмечает, что в нижних частях каолинового профиля псевдоморфозы по полевым шпатам состоят из смеси каолинита, иллита и минерала смешанной структуры. Изменение калиевых полевых шпатов через стадию слюды в каолинит констатировали Л. Санд [264] в коре выветривания Южных Аппалачей и Т. Бейтс [149] на Гавайских островах. При этом заметим, что серицитизация совершенно не свойственна калиевым полевым шпатам. В то же время, многочисленные авторы отмечают непосредственное образование каолинита по плагиоклазам и калиевым полевым шпатам без заметных промежуточных фаз [9, 21, 65, 74, 97, 136, 264]. В. Келлер [221] пришел к выводу, что в соответствии с современными знаниями калиевый полевой шпат переходит в каолинит через промежуточную стадию слюды в определенных условиях, и непосредственно в каолинит — при других. В. И. Финько, Н. Д. Самогин и С. С. Чекин [127] изящно выполненными электронно-микроскопическими исследованиями убедительно показали непосредственное образование каолинита по микроклину, что полностью согласуется с полученными нами данными [113, 117]. Наконец известно, что при благоприятных условиях по полевым шпатам могут непосредственно развиваться гиббсит, бемит и реже диаспор [79, 101, 190, 199, 203, 220].

К настоящему времени сложилось вполне определенное направление в понимании процесса образования глинистых минералов в результате выветривания: все изменения и превращения полевых шпатов идут через стадию растворов или гелей, из которых кристаллизуются новообразования независимо от структуры исходного минерала [26, 76, 171, 183, 235, 237].

Другое направление отличается тем, что условиям, определяющим начальные изменения исходного минерала, равно как и его структуре, уделяется первостепенная роль в образовании глинистых минералов [64, 65, 177, 280]. Г. Девор [177], исходя из кристаллохимических представлений, предложил механизм, по которому атомы, расположенные на поверхности спайности полевого шпата, могут реорганизовываться в структуру слюды или каолинита. Эта трансформация происходит в твердом состоянии из твердого кристаллического полевого шпата в кристаллическую слюду или каолинит путем полимеризации отрывающихся от каркасной структуры кремнекислородных цепочек в слой с шестичленными кольцами оснований тетраэдров. Е. Г. Куковский [64, 65] развил предложенную схему, указав на определяющую роль октаэдрического иона алюминия в формировании слоистой структуры и диффузионную миграцию катионов кремния из приповерхностных частей структуры.

Для получения данных, прямо или косвенно свидетельствующих о характере минералогических трансформаций в каолиновой коре выветривания и закономерностях процесса каолинизации, а также для онтогенического изучения его конечных продуктов были выполнены электронно-микроскопические фрактографические ис-

следования кристаллов полевых шпатов и слюд, находящихся на различных стадиях естественного изменения. Идентификация новообразований проводилась с помощью рентгенографического анализа и микродифракции в сочетании с электронно-микроскопическим наблюдением.

Исследованию были подвергнуты серии образцов микроклина из коры выветривания пегматитов района Володарск-Волинска, чудново-бердичевских и кировоградских гранитов Глуховецкого месторождения каолина; плагиоклаза альбит-олигоклазового состава из этих же пород; альбита из профиля выветривания альбититов Среднего Приднепровья и лабрадора из габбро-анортозитов и лабрадоритов Коростенского и Корсунь-Новомиргородского плутонов и их профилей выветривания. Каждая из серий, представляющая один профиль, включает от 9 до 16 образцов, начиная от макроскопически и микроскопически свежих зерен полевых шпатов до полных псевдоморфоз глинистого минерала по ним. Четко выраженные структурные особенности исходных пород, хорошо сохранившиеся на различных стадиях их выветривания, дали возможность отобрать сравнительно благоприятный материал для предпринятых исследований, где однородность и достаточная для манипулирования крупность зерен исходного минерала приобретают решающее значение. Последнее обусловлено тем, что в отличие от экспериментальных работ по разложению полевых шпатов или синтезированию вторичных глинистых минералов на их основе, которые можно сравнительно изучать на одном и том же монокристалле до и после различного рода воздействий, при исследовании минералов, измененных в естественных условиях, возникает необходимость сопоставления многих зерен или кристаллов данного минерала, занимающих различное положение в профиле выветривания.

Две серии образцов микроклин-пертита в виде больших (до  $10 \times 15$  см) мономинеральных блоков и ограненных кристаллов, характеризующихся различной степенью выветрелости, были отобраны в основном из полевошпатовой и пегматоидной зон, а также из занорыша двух частично выветрелых пегматитовых тел. Предварительными критериями степени изменения служили цвет, блеск, монолитность, прочность и т. п. Кристаллы свежего микроклин-пертита имеют стеклянный блеск, зеленовато-серый цвет и высокую прочность. По мере выветривания стеклянный блеск переходит в матовый, проявляясь лишь на отдельных свежесколотых фрагментах, или вовсе отсутствует. Преобладает серовато-белый цвет, нередко с палеовой сеткой глинистого вещества по пертитам. Прочность теряется, кристаллы легко разбиваются не только по спайности, но и по другим направлениям, затем разламываются в руках. Различные стадии изменения полевого шпата нередко отмечаются в пределах крупных или гигантских кристаллов.

Исходный полевой шпат представлен решетчатым, реже груборешетчатым микроклин-пертитом, в котором количество пертитовых вростков альбита составляет от 20 до 50%. Под микроскопом отчет-

ливо наблюдается пелитизация микроклина, часто приуроченная к определенной системе двойников. Судя по четкому разрешению рефлексов 131—131 на дифрактограммах, калишпат обладает высокой степенью триклинности (0,8—1,0).

Альбитовый компонент образует главным образом крупные сегрегационные пертиты, заметные даже невооруженным глазом по зеленоватой окраске и большей прозрачности. Обычно сдвойникован. Оптические определения показали, что в альбите содержание анортитовой молекулы не превышает нескольких процентов, что подтверждается химическими анализами.

Химический состав микроклин-пертитов из полнодифференцированных пегматитов окрестности Володарск-Волынска приведен в табл. 6. Эти данные свидетельствуют о том, что описываемые полевые шпаты представлены двумя составляющими—калиевой (микроклин) и натриевой (альбит). Их количественное соотношение находится в общей зависимости от места образования кристаллов в пегматитовом теле [69]. Содержания отдельных химических и минералогических компонентов закономерно изменяются с увеличением степени выветрелости образцов. Процентное содержание окиси натрия, а следовательно, и альбитового компонента, резко уменьшается, тогда как окиси калия и микроклинового компонента остается примерно (с учетом их изменения в свежих образцах) на одном уровне и несколько уменьшается в наиболее выветрелых разностях. По мере разложения полевых шпатов и увеличения содержания новообразованного каолинита повышается относительное содержание глинозема и уменьшается таковое кремнезема. Под микроскопом в шлифах отчетливо видно, что разложению подвергнут в первую очередь альбитовый компонент. Степень выветривания альбитовых пертитов и замещения их глинистым минералом неодинакова в различных образцах и даже в пределах одного крупного кристалла полевого шпата, но в общем согласуется с рядами, установленными по внешним макроскопическим признакам. В микроклиновом компоненте кристаллов микроскопически не наблюдаются какие-либо признаки выветривания. Однако в наиболее выветрелых образцах указанных серий, где альбит полностью замещен каолинитом, микроклин заметно мутнеет, снижает интерференционную окраску и содержит местами едва различимые агрегаты глинистого вещества.

Результаты рентгенографического изучения описанных образцов микроклин-пертита находятся в полном соответствии с данными микроскопических наблюдений и химического анализа. На дифрактограмме неизмененного полевого шпата (обр. 303/1) проявилась дифракционная картина, обусловленная наличием микроклина и альбита. Несмотря на наложение многих пиков, эти минералы четко идентифицируются по характерным рефлексам при 6,45; 4,23; 3,341; 3,238; 3,020; 2,951; 2,156; 1,801Å у микроклина, при 6,38; 4,02; 3,341; 3,238; 3,196; 2,917; 2,557; 1,821Å и др. у альбита.

По мере перехода от менее выветрелых полевых шпатов к более выветрелым количество альбитового компонента значительно убы-

Химический (%) и субмодальный (%) составы свежих и в различной степени као

Компонент	Номер				
	3	6	9	303/1	303/4 пф
SiO <sub>2</sub>	64,05	65,12	65,20	64,92	63,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,55	18,40	18,55	19,85	20,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,22	0,14	0,25	0,05
FeO	0,03	0,18	0,09	—	—
MgO	0,13	0,08	0,10	0,09	0,18
CaO	0,11	0,07	0,22	0,14	0,28
Na <sub>2</sub> O	2,97	4,08	4,86	4,95	1,60
K <sub>2</sub> O	13,03	11,15	10,28	9,80	13,60
H <sub>2</sub> O	0,26	0,04	0,06	0,02	0,01
П.п.п.	0,48	0,50	0,46	0,35	0,35
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,14
Сумма	99,98	99,84	99,95	100,35	99,78
Микроклин	74,27	64,04	57,28	55,30	80,2
Альбит	25,25	35,47	41,75	42,55	13,64
Анортит	0,48	0,49	0,97	2,15	1,39
Каолинит	—	—	—	—	4,13
Остаток Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	0,41

Примечание. 3 — микроклин-пертит из занорышевой области; 6—9 — из полево степени каолинизированные кристаллы микроклина; 303/4 пф, 303/13 пф — полевошпатовые

вает, о чем можно судить по ослаблению и даже исчезновению соответствующих рефлексов альбита (6,38; 4,02; 3,193, 2,91; 1,821Å) и усилению интенсивности микроклиновых рефлексов (6,45; 4,23; 2,156Å). В наиболее выветрелых разностях (обр. 303/10; 303/13) альбитового компонента практически нет. В соответствии с этим увеличивается содержание глинистой фракции, представленной каолинитом. Для однозначной идентификации вторичных минералов, наблюдающихся под поляризационным микроскопом и на электронных микрофотографиях образцов в большей или меньшей мере затронутых выветриванием, из последних после их механического дробления были выделены седиментационным методом фракции меньше 0,001 мм. Рентгенограммы этих фракций типичны для каолинита и поэтому здесь не приводятся. В единичном случае (обр. 347/11) было установлено развитие галлуазита по полево шпату (фото 24), имеющего типичную дифракционную картину с элементами двумерной дифракции. Другие минеральные фазы, помимо указанных, на рентгенограммах полевых шпатов и их отдельных фракций не обнаружены.

Электронно-микроскопическое исследование микроклин-пертита, как и других полевых шпатов, производилось методом предварительно оттененных платиной угольных реплик, полученных от поверхности спайного скола (001), (010) и реже (100). При

## линизированных микроклин-пертитов из пегматитов Волини

образца

303/4	303/13 пф	303/13	303/10	303/12	347/11
61,63	62,50	60,63	60,00	57,86	47,86
21,00	19,20	22,05	22,70	26,55	36,85
0,1	0,15	0,20	0,15	0,70	0,25
—	—	—	—	—	—
0,18	0,08	0,28	0,17	0,28	0,18
0,14	0,28	0,21	0,21	0,14	0,21
1,20	0,60	0,64	0,36	0,24	0,07
13,48	15,60	13,48	13,48	9,00	1,50
0,06	0,02	0,07	0,09	0,19	0,12
2,17	0,73	2,26	2,69	4,79	12,35
0,21	0,38	0,21	0,34	0,44	0,68
100,17	100,24	100,01	100,19	100,13	100,07
79,6	93,4	79,61	79,61	52,89	8,91
9,96	5,25	5,25	3,12	1,57	1,05
0,55	1,39	1,11	1,04	0,56	—
6,45	—	12,13	12,65	41,31	83,64
1,11	0,95	0,99	1,1	—	—

шпатовой зоны пегматитов [69]; 303/1—свежий микроклин-пертит; 303/4—303/13 — в различной фракции.

изучении различно ориентированных сколов одного и того же образца или кристаллика не обнаружены явные<sup>1</sup> различия в характере проявления процессов выветривания и минералообразований, поэтому в описании результатов исследования они не выделяются. Вследствие полной аналогии результатов электронно-микроскопического изучения всех серий образцов калиевых полевых шпатов здесь приводится их обобщенное изложение.

Поверхность скола невыветрелого микроклина представляет собой сочетание совершенно ровных и гладких ступенчатых участков различной величины и конфигурации с усложненными участками (фото 31—35). Последние обусловлены разнообразным сочетанием направлений реального излома и спайности с двойниками и другими неоднородностями кристалла. На поверхности спайных сколов микроклина по (001) в результате пересечения с ней плоскостей отдельностей (110) и  $\bar{1}\bar{1}0$  возникают характерные геометрически аналогичные элементы рельефа как положительные, так и отрицательные. Это приводит к образованию полигональных систем ступеней одноименных индексов с углами около 120°, которые в сочетании могут создавать ромбовидные фигуры со вторым острым углом около 60°.

<sup>1</sup> Создается впечатление о несколько предпочтительной каолинизации на плоскости (001), однако это пока невозможно строго доказать на природных объектах из-за методических трудностей.

Начальные стадии выветривания полевых шпатов проявляются в более частом или легком образовании своеобразной скульптуры поверхности микроклина и альбита, основными элементами которой являются полигональные и плоские выступы и впадины различного размера и формы с внешними углами около  $120^\circ$  (фото 31, 32). По всей вероятности, это частично измененные в результате выноса щелочей и кремнезема поверхностные участки кристалла, ослабленные по преимущественным кристаллографическим направлениям, что и обуславливает указанную полигональную форму ступеней или фрагментов при скалывании.

На электронных микрофотографиях всех поверхностей сколов микроклина нередко наблюдаются довольно своеобразные угловатые полые образования неправильной формы размером от 0,3 до 5 мкм, представляющие собой полости или каверны, возможно, «емкости» газовых включений (фото 32). Трудно предположить, что они являются вместилищами жидких включений, которые, судя по литературным данным, обычно имеют сглаженную округлообтекаемую форму. Очевидно, описываемые каверны из-за малых размеров и почти полного внутреннего отражения проходящего света создают эффект пелитизации микроклина.

Пертитовые и микропертитовые вроски невыветрелого полевого шпата можно выявить на электронных микрофотографиях лишь по несколько иной скульптуре поверхности или реже, но более определено, по рельефному проявлению полисинтетических двойников (фото 35). Следует указать на резкое отличие устойчивости к выветриванию микроклинового и альбитового участков кристаллов, четко наблюдающееся уже на первых стадиях разложения. Если поверхность микроклина в большинстве образцов выглядит цельной и неизменной, не считая полигональной скульптуры, а новообразования появляются лишь в наиболее выветрелых кристаллах, то поверхность альбитовых пертитов оказывается покрытой скоплениями кристаллитов глинистого минерала с характерной морфологией каолинита уже в образцах, затронутых выветриванием в малой степени, отобранных из микроскопически почти неизменных исходных пород (фото 36). По существу, при макро-, микро- и электронно-микроскопическом изучении первых стадий изменения кристаллов микроклин-пертита критерием степени выветрелости служит мера аргиллизации альбитовых пертитов. Каолинит развивается по пертитам в виде четко обособленных сравнительно плотных агрегатов кристаллитов, не обладающих заметной преимущественной ориентировкой. Индивидуальные кристаллы имеют, как правило, размер менее 1 мкм, в среднем около 0,5 мкм в поперечнике; сравнительно бедно окристаллизованы. Особенно это относится к кристаллитам, составляющим агрегаты, в которых лишь отдельные частицы обладают хорошей псевдогексагональной огранкой, а большинство являются сростками более мелких индивидов. При полной каолинизации новообразованные кристаллиты заполняют весь объем первоначального пертита, образуя поликристаллическую

псевдоморфозу замещения. Несмотря на кажущуюся уплотненность каолининовой массы псевдоморфозы, здесь отмечается значительная пористость, о чем можно судить не только по непосредственным наблюдениям, но и по беспорядочной ориентации отдельных индивидов каолинита и их сростков в пределах псевдоморфозы, а также по их четкой обособленности. Рентгенографический анализ фракций меньше 1 мкм, экстрагированных из соответствующих образцов после их механического измельчения, показал, что описываемые новообразования представлены только каолинитом. Анализированные фракции просматривались также под электронным микроскопом; была установлена морфологическая идентичность слагающих их частиц и кристаллов, наблюдаемых на электронных микрофотографиях сколов полевошпатовых кристаллов. Больше того, по микродифракционным картинам от единичных кристаллов была определена величина параметра  $b_0$ , по которой можно определить групповую принадлежность анализируемого глинистого минерала [160]. Согласно нашим определениям, произведенным с использованием алюминия в качестве внутреннего стандарта, эта величина для различных образцов составляет 8,88—8,90 Å, что характерно для минералов группы каолинита.

С увеличением степени выветрелости кристаллов полевого шпата, о чем можно судить по полному замещению пертитов каолинитом, на поверхности микроклина появляется все большее количество кристаллитов каолинита, как приближенно пластинчато-изометрического, так и планковидного габитуса (фото 41, 45). На поверхности скола микроклина, отобранного из зоны начального разложения и дезинтеграции профиля выветривания гранитов, «свежего» под микроскопом, также наблюдаются отдельные псевдогексагональные кристаллиты с морфологическими особенностями, характерными для каолинита (фото 38—40). Более уверенная идентификация этих кристалликов как каолининовых была проведена методом микродифракции по параметру  $b_0$ , определенная величина которого составляет  $\sim 8,9$  Å (фото 37). В отдельных благоприятных случаях была получена микродифракционная картина от зоны перегиба тонких частиц новообразования, которая содержит помимо  $hk$ -рефлексов centrosymmetrichную серию базальных рефлексов, отвечающих периоду повторяемости в 7,4 Å. По мере увеличения степени воздействия процессов выветривания на поверхности калиевых полевых шпатов появляется все большее количество пластинчатых кристалликов каолинита, а также их сростков, которые как бы вырастают из поверхностного слоя кристалла материнского минерала (фото 46). На дифрактограммах от ориентированных агрегатов тонкодисперсных новообразований, выделенных из зерен микроклина седиментационным методом после их механического измельчения, проявилась лишь серия базальных отражений от (001) при 7,14 Å до (004) при 1,78 Å и наиболее сильный рефлекс микроклина (4,20 Å). Это однозначно свидетельствует о наличии каолинита как единственного глинистого минерала, образовавшегося по полево-

шпату без какого-либо стадийного или промежуточного минерального образования. Поверхность сколов зерен микроклина, выветрелых в большей мере, плотно укрыта кристалликами каолинита, среди которых изредка просматривается поверхность собственно полевого шпата (фото 41). Еще выше по профилю, в зоне полной каолинизации образуются уже полные псевдоморфозы каолинита по микроклину, которые без реликтов исходного минерала уже невозможно отличить от таковых по плагиоклазам. Как и при замещении альбитовых пертитов в микроклине из коры выветривания пегматитов, кристаллы каолинита, составляющие поликристаллическую псевдоморфозу по микроклину, не проявляют резко выраженной закономерной ориентировки, за исключением некоторой тенденции к расположению граней базопинакоида большинства индивидов параллельно одной плоскости или в положении, близком к таковому. В большинстве случаев отдельные кристаллы могут быть ориентированы самым различным образом и поэтому преимущественная ориентация частиц четко не выражена (фото 43, 44). При целенаправленном изучении различно ориентированных поверхностей изломов псевдоморфоз четкая однородная ориентировка каолинитовых кристаллитов также не видна. Рельефное, объемное изображение отдельных индивидов, составляющих поликристаллическую псевдоморфозу, наряду с наблюдаемыми микрополостями и промежутками между ними свидетельствуют о наличии значительной пористости в этих образованиях.

В большинстве исследованных полевошпатовых кристаллов в качестве новообразования установлен практически только каолинит и лишь в одном образце (обр. 347/11) — галлуазит. Этот образец является протоклевеландитовой частью большого сростка калишпата и макроскопически отличается от остальной массы землистым, пористым сложением и почти полным замещением материала. Под биноклем видна тонкая скелетно-ячеистая текстура породы, обусловленная первоначальным строением исходного сростка. На поверхности сохранившихся реликтов полевого шпата наблюдаются характерные фигуры растворения (фото 42), полученные также экспериментально [280]. Это — редкое явление среди многочисленных изученных образцов.

Поверхность изломов свежих или относительно свежих зерен альбита имеет разнообразный рисунок или скульптуру, независимо от характера которой по электронным микрофотографиям можно уверенно судить о наличии других минеральных фаз или новообразований. На поверхности отдельных зерен относительно свежего альбита наблюдаются большего или меньшего размера уплощенные частицы с неровными расчлененными, а иногда полигональными краями, представляющие, по всей вероятности, серицитом, о чем свидетельствует рентгенографический анализ (табл. 7). Разложение и превращение альбита в каолинит происходит довольно интенсивно, захватывая более или менее крупные участки кристалла или точнее, наблюдаемой поверхности, которая сплошь

укрыта сравнительно крупными таблитчатыми псевдогексагональными кристалликами каолинита (фото 45). Участки поверхности, где рассеяны лишь отдельные частицы каолинита, встречаются довольно редко, что в какой-то мере говорит об относительной интенсивности процесса каолинизации альбита.

Таблица 7

Рентгенограммы в различной степени выветрелого альбитита

Обр. 20103/1		Обр. 20103/9		Обр. 20103/14		Обр. 20103/17	
<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
—	—	3	14,42	3	13,84	—	—
—	—	1	10,08	1	10,15	—	—
2	7,15	5	7,18	10	7,13	10	7,13
3	6,42	1	6,54	—	—	—	—
—	—	2	5,02	3	5,20	—	—
—	—	—	—	—	4,72	—	—
1	4,52	—	—	—	—	8	4,52
5	4,23	10 ш	4,26	10 ш	4,23	8	4,19
5	4,06	—	—	—	—	—	—
3	3,85	1	3,87	2	3,87	1	3,88
3	3,57	5	3,58	9	3,57	9	3,58
10	3,34	4	3,34	9	3,33	10	3,34
10	3,20	5	3,20	1	3,17	—	—
—	—	—	—	—	—	1	3,13
5	2,971	1	2,995	—	—	—	—
2	2,868	—	—	—	—	—	—
3	2,575	3	2,569	8	2,575	5	2,569
4	2,470	2	2,487	8	2,510	5	2,481
1	2,411	—	—	—	—	—	—
—	—	3 ш	2,374	8 ш	2,354	6	2,339
2 ш	2,310	2 ш	2,315	—	—	—	—
—	—	—	—	7 ш	2,282	5	2,284
4	2,138	1 ш	2,150	—	—	3	2,130
1	2,102	—	—	1	2,110	—	—
3	2,002	1	1,998	5	1,995	—	—
2	1,900	—	—	—	—	5	1,884
6	1,840	1	1,837	—	—	—	—
2	1,795	—	—	3	1,813	4	1,813
2	1,732	—	—	—	—	—	—
3	1,684	2	1,663	6	1,667	6	1,665
—	—	1	1,627	2	1,627	2	1,625
3	1,552	2	1,540	5	1,538	6	1,546
—	—	2	1,483	5	1,483	4	1,486
3	1,471	1	1,460	1	1,458	1	1,458

На непосредственное образование каолинита по альбиту указывают некоторые прямые и косвенные данные, среди которых наиболее убедительным доказательством является морфологическая и структурная идентификация каолинита как минерала, возникновение которого наблюдается уже на частично измененном полевошпате. Образование каолинита происходит независимо от ранее возникшего в большем или меньшем количестве серицита. Последний, как это четко видно под микроскопом, благодаря большей ус-

стойчивости по сравнению с вмещающим его альбитом сохраняется при полной каолинизации полевого шпата, наблюдаясь в тех же количествах и при таком же взаимном расположении чешуек, но только в массе каолинита. Лишь в более высоких частях профиля серицит также переходит в каолинит.

Идентификация каолинита в качестве новообразования проведена как рентгенографическим методом (табл. 7), так и методом микродифракции электронов от индивидуальных частиц. Анализ рентгенограмм в различной степени выветрелой породы показал постепенное увеличение содержания каолинита по мере возрастания степени выветривания породы при незначительном и более или менее постоянном содержании слюды и хлорита. Какие-либо другие новообразования не зафиксированы. Определение параметров кристаллической решетки индивидуальных кристаллитов, извлеченных из зерен полевого шпата начальных стадий выветривания, по микродифракционным картинам дало величины, характерные для каолинита ( $b_0 = 8,930 \div 8,935 \text{ \AA}$ , а по микродифракционной картине от перегиба частицы  $c_0 \approx 7,4 \text{ \AA}$ ). Следует отметить, что каолинит, образующийся при выветривании полевого шпата альбитита, отличается от каолинита, возникшего при разложении альбитового компонента микроклин-пертитов, лучшей окристаллизованностью и более высокой степенью упорядоченности структуры. Это объясняется по всей вероятности, различием локальных условий кристаллизации каолинита, обусловленных размерностью и составом выветривающихся кристаллов, а отсюда и скоростью выноса высвобождающихся компонентов и физико-химическими показателями среды.

Аргиллизация плагиоклазов кислого состава (альбит-олигоклаз № 15—35) изучалась в профилях выветривания чудново-бердичевских гранитов, гранитов кировоградского типа и биотит-плагиоклазовых гнейсов Глуховецкого месторождения каолинов. В этих породах, как и во многих других разностях кислых пород, плагиоклазы являются основными породобразующими минералами и обычно представлены неправильной формы зернами с хорошо выраженными двойниками и часто с признаками серицитизации. Из всех минеральных компонентов материнских пород плагиоклазы наименее устойчивы к процессам выветривания; их разложение идет очень интенсивно и уже в верхах зоны начального разложения и дезинтеграции они значительно замещаются глинистым минералом, который, судя по рентгенографическим и микродифракционным данным, а также микроскопическим наблюдениям, представлен каолинитом. В одном и том же образце из самых низов профиля выветривания гранитов поверхность кристаллов плагиоклаза в большей или меньшей степени инкрустирована кристалликами каолинита и их скоплениями, в то время как биотит и микроклин не проявили явных признаков разрушения и каолинизации, сохранив свои структурные и оптические характеристики.

При электронно-микроскопическом изучении поверхностей сколов альбит-олигоклазовых зерен, в различной степени измененных выветриванием, получены результаты для альбита, аналогичные описанным выше, как в отношении развития процесса аргиллизации, так и непосредственного образования по исходным минералам каолинита с формированием типичных поликристаллических псевдоморфоз замещения (фото 9, 45). Кислые плагиоклазы больше поддаются выветриванию по сравнению со щелочными полевыми шпатами. Их меньшая устойчивость, по-видимому, объясняется не только химическим составом, но и выявляющимся иногда пластинчатым, ламелярным строением кристаллов, аналогичным описанному для основных плагиоклазов (фото 47) [59]. Такое строение установлено по благоприятным изломам зерна, секущим под различными углами субмикроскопические идентичные по размеру ламели (фото 48), которые являются субиндивидами по отношению к самым тонким двойникам. Такое строение кристаллов плагиоклаза не может не ускорять процесс разложения как вследствие значительного увеличения поверхности раздела твердой и жидкой фаз, так и вследствие резкого увеличения концентрации поверхностных дефектов структуры (границ пластинок, снижающих энергию активации отторгающихся катионов и способствующих твердофазовым превращениям) [75]. Сама реализация подобного скола с выявлением пластинчатого строения, вероятно, предопределена гидролизным изменением плагиоклаза, так как в свежем минерале оно выявляется лишь с помощью травления.

Характер микротопографии или скульптуры поверхности неизменных основных плагиоклазов на электронных микрофотографиях разнообразный, что обусловлено многими факторами, такими как направление излома, однородность зерен, развитие двойникования и доменной структуры и т. д. Типичный рисунок поверхности из чередующихся более или менее ровных гладких участков с усложненными представлен на фото 49. На поверхности некоторых зерен плагиоклазов, слегка затронутых выветриванием, но в шлифах кажущихся вполне свежими, наблюдаются причудливые пленочные образования небольших размеров, с неправильными усложненными свертыванием краев формами, часто напоминающие задиры или заусеницы (фото 50). Эти образования по морфологии весьма близки к образованиям, которые отмечены В. Пархамом [250] на полевых шпатах выветрелых гранитов и риолитовых порфиров района Гонконга. Автор предположил, что по составу они отвечают аллофану и являются переходным продуктом к галлуазиту. Эти образования в определенной степени подобны пленочному продукту, полученному на поверхности альбита путем воздействия на него водой с избытком коллоидного кремнезема при 200° С [280]. На основании электронографического исследования авторы заключили, что новообразования характеризуются плохо организованной структурой типа 2 : 1. В нашем случае идентифицировать эти образования весьма затруднительно, поскольку они находятся в нич-

тожных количествах и наблюдаются только под электронным микроскопом лишь на отдельных участках полевошпатовых зерен. По всей вероятности, они являются тончайшими пленками монтмориллонита, отложившегося по микротрещинам относительно свежего плагиоклаза, но не исключена возможность, что это аллофаноподобное вещество. Несколько выше по профилю выветривания, в более трещиноватых плагиоклазах отмечаются и макроскопически, и в шлифах более толстые пленки или корки монтмориллонита, отложившегося по плоскостям трещин. Поскольку скалывание образцов в процессе препарирования происходит нередко по ранее заложенным и «залеченным» монтмориллонитом трещинам или микротрещинам, на электронных микрофотографиях относительно малоизмененных плагиоклазов можно довольно часто наблюдать монтмориллонит (фото 51, 52). Последний характеризуется типичными морфологическими особенностями монтмориллонита, находящегося в массивном, недиспергированном состоянии. На периферических участках монтмориллонитовых агрегатов при достаточно хорошем разрешении реплик можно наблюдать отдельные кристаллиты этого минерала, имеющие вид очень тонких узких планок или лент. Монтмориллонит четко идентифицируется по рентгенограммам дисперсной части полевошпатовых образцов, выделенных седиментационным методом после их механического измельчения. На дифрактограммах от текстурированных поликристаллов, помимо очень слабых базальных отражений высших порядков, проявился рефлекс (001) при  $14,0 \text{ \AA}$ , смещающийся до  $17,6 \text{ \AA}$  при насыщении глицерином и до  $19,0 \text{ \AA}$  — при гидратации. Об отсутствии непосредственной генетической связи между монтмориллонитом и плагиоклазом, на поверхности которого он наблюдается, свидетельствуют многочисленные электронные микрофотографии, где первый выглядит в виде нашлепок или примазок на совершенно ровной, гладкой и неразрушенной поверхности полевого шпата.

На поверхности спайного скола плагиоклазов, несколько измененных химическим выветриванием, отмечается появление чешуйчатых и таблитчатых плохо окристаллизованных частиц каолинита. В отдельных случаях наблюдаются крупные стопковидные сростки индивидов каолинита. По мере возрастания степени выветрелости плагиоклаза агрегаты увеличиваются в размере и числе и, наконец, образуют сплошное скопление каолиновых частиц в поле зрения, закрывающее поверхность плагиоклаза (фото 10). Однако в целом образец еще можно называть каолинизированным плагиоклазом, потерявшим монолитность и прочность, вследствие чего он легко растрескивается в кристаллический порошок. Лишь преимущественное образование сколов по каолинизированным и ослабленным участкам создает под электронным микроскопом видимость полной локальной каолинизации. При этом наблюдается тенденция к некоторой преимущественной ориентировке частиц каолинита, особенно в пределах небольших участков, что свидетельствует об однородности симметрии среды кристаллизации сравни-

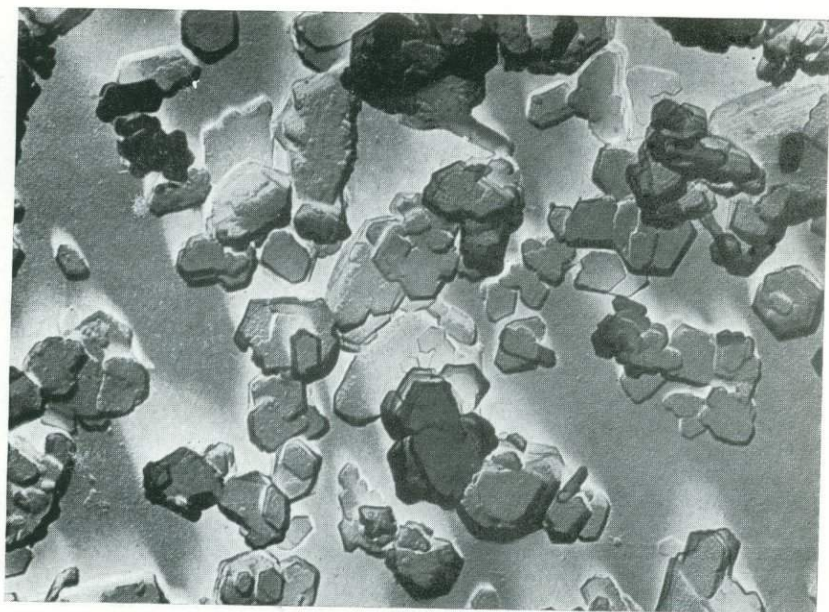


Фото 1. Идиоморфные кристаллы каолинита.  $\times 15\ 000$ .

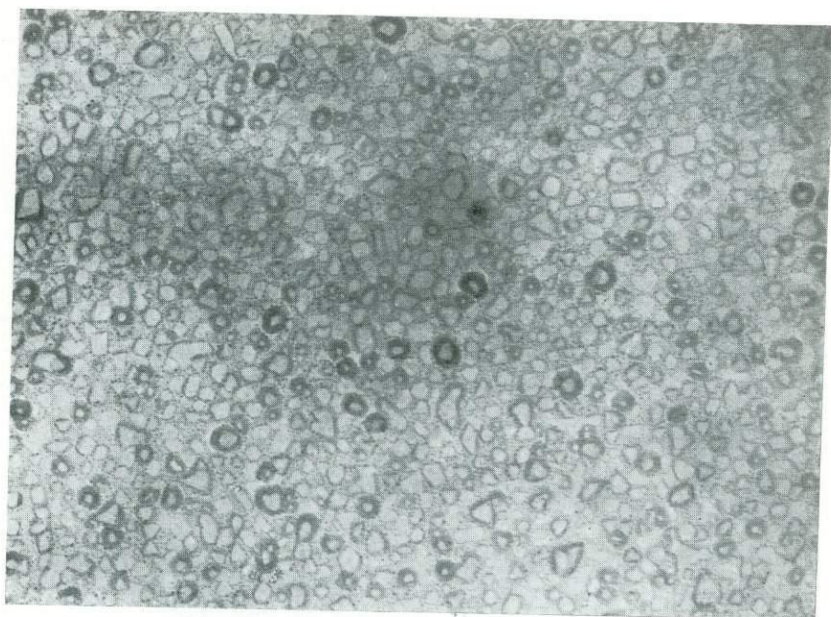


Фото 2. Мельчайшие идиоморфные кристаллы каолинита, выявленные с помощью вакуумного декорирования золотом на первых стадиях каолинизации мусковита.  $\times 30\ 000$ .



Фото 3. Текстурированные поликристаллы каолинита в псевдоморфозе по кислому плагиоклазу.

На врезке — фрагмент столбчатого поликристалла.  $\times 17\ 000$ .

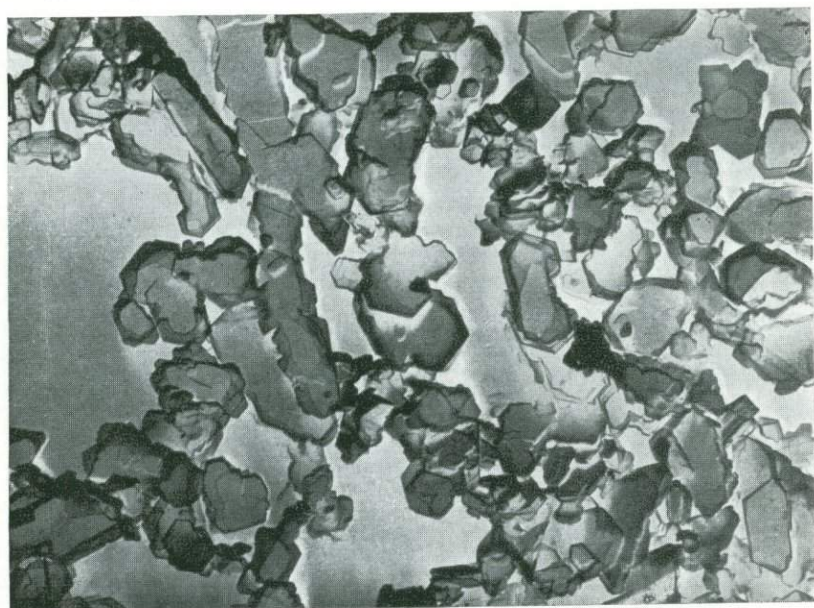


Фото 4. Идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы каолинита (Глуховское месторождение).  $\times 12\ 500$ .

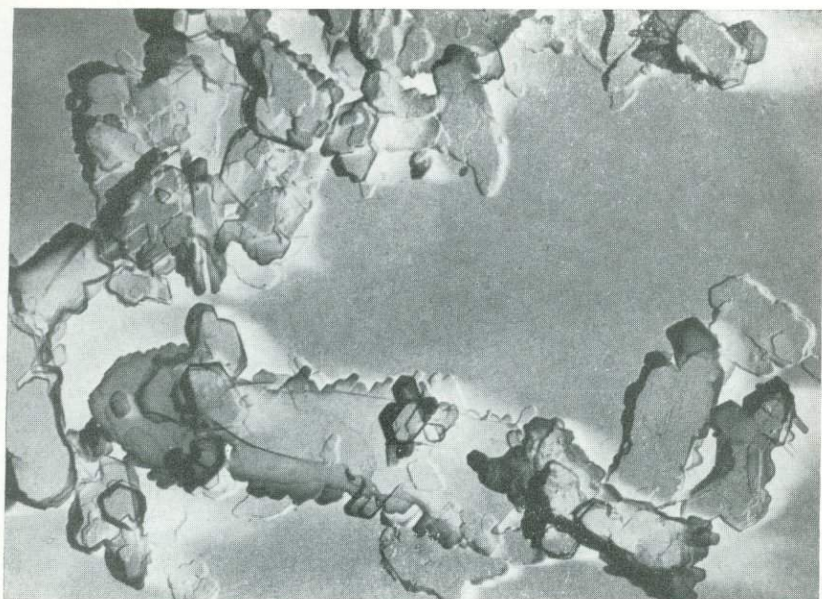


Фото 5. Сrostки хорошо окристаллизованных индивидов каолинита из профиля выветривания гидрослюдисто-каолинитового минералогического типа.  $\times 12\ 500$ .

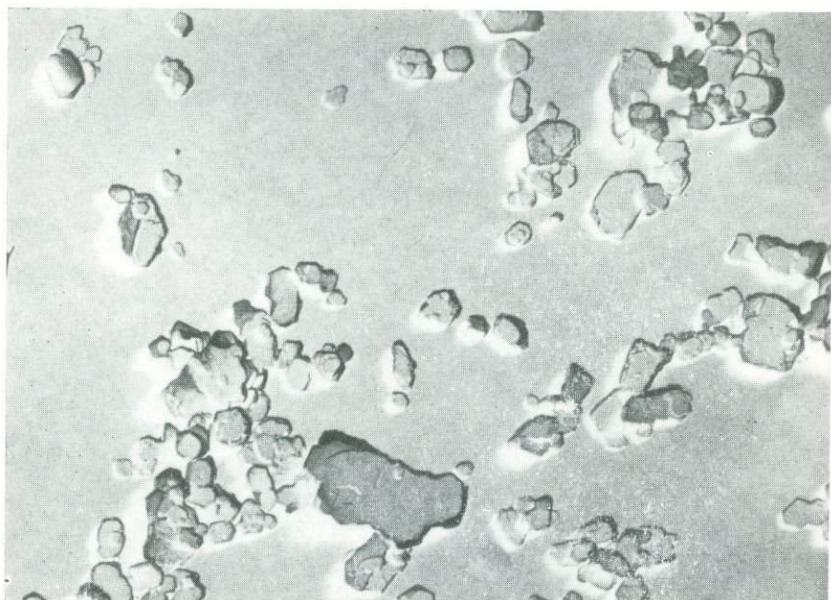


Фото 6. Хорошо окристаллизованный, но структурно не вполне упорядоченный каолинит.  $\times 12\ 500$ .

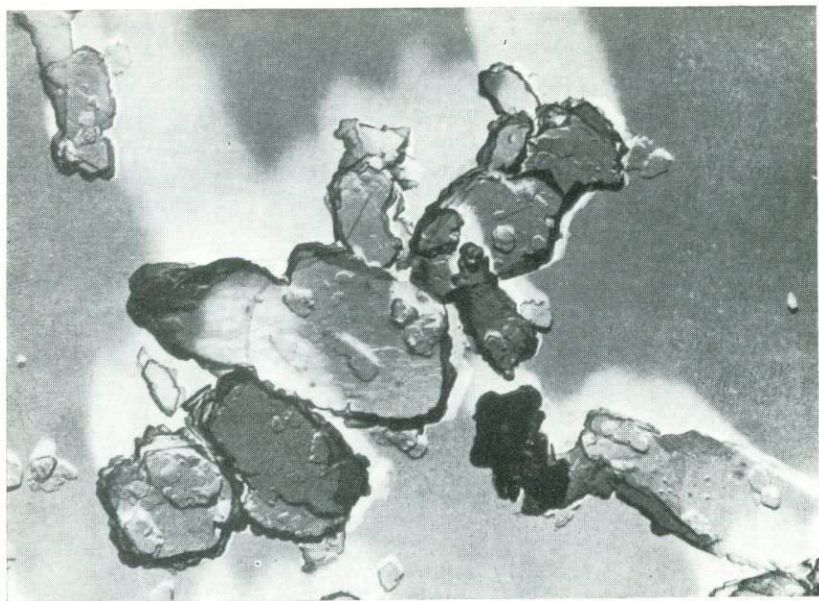


Фото 7. Плохо окристаллизованные индивиды структурно упорядоченного каолинита. Угольная реплика.  $\times 12\,500$ .

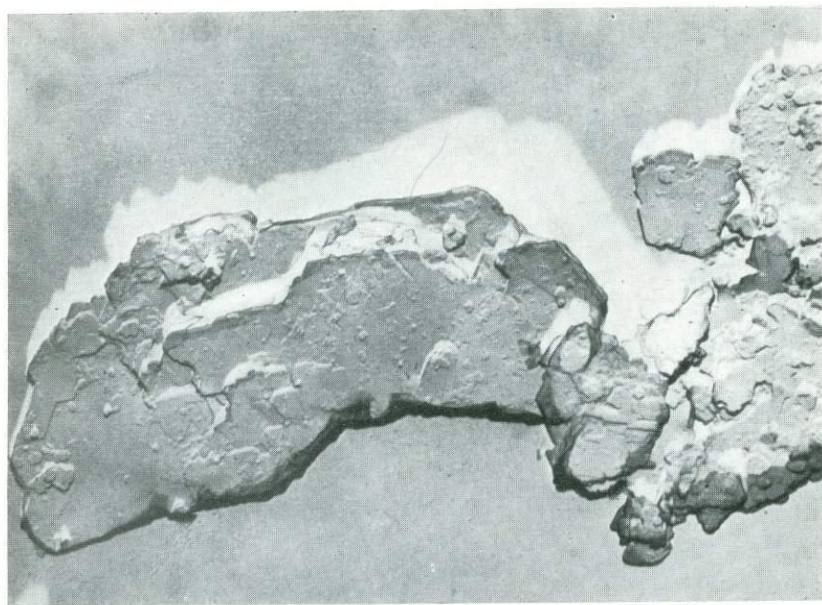


Фото 8. Частицы каолинита с «огрубевшими» гранями и нарощими мельчайшими идиоморфными кристалликами.  $\times 20\,400$ .



Фото 9. Хорошо окристаллизованные кристаллы каолинита в псевдоморфозе по альбит—олигоклазу.  $\times 12\ 500$ .



Фото 10. Плохо окристаллизованные индивиды каолинита в псевдоморфозе по лабрадору.  $\times 10\ 400$ .

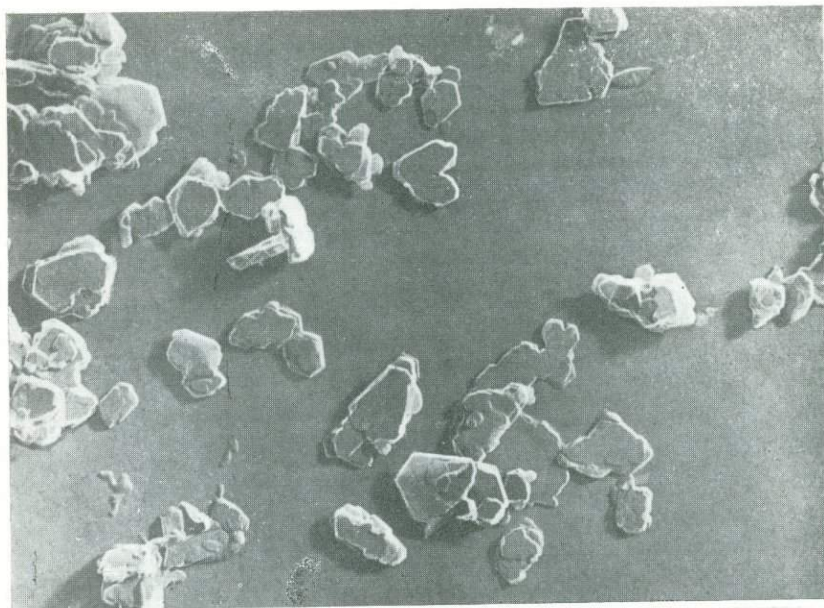


Фото 11. Хорошо окристаллизованный каолинит из профиля выветривания биотит-плагноклазовых гнейсов Просянковского месторождения.  $\times 15\ 000$ .

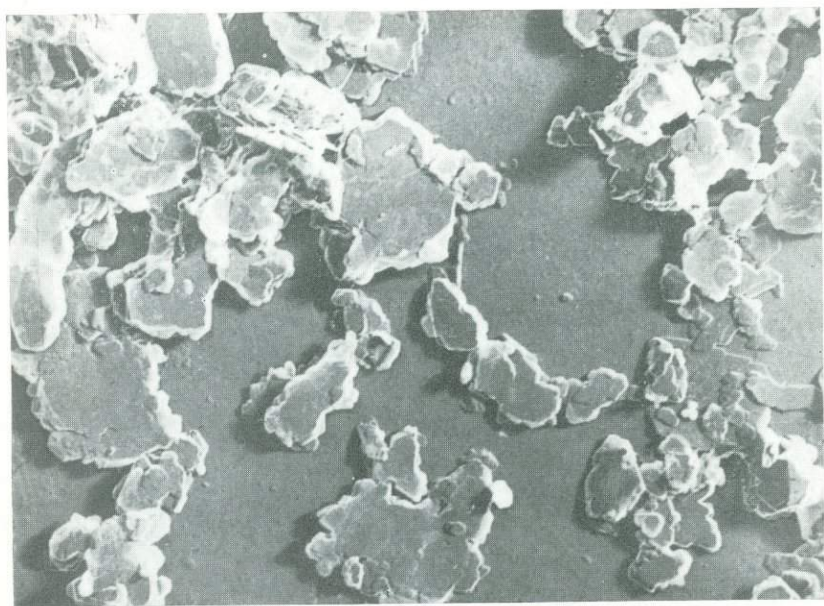


Рис. 12. Плохо окристаллизованный каолинит из профиля выветривания биотит-плагноклазовых гнейсов.  $\times 15\ 000$ .

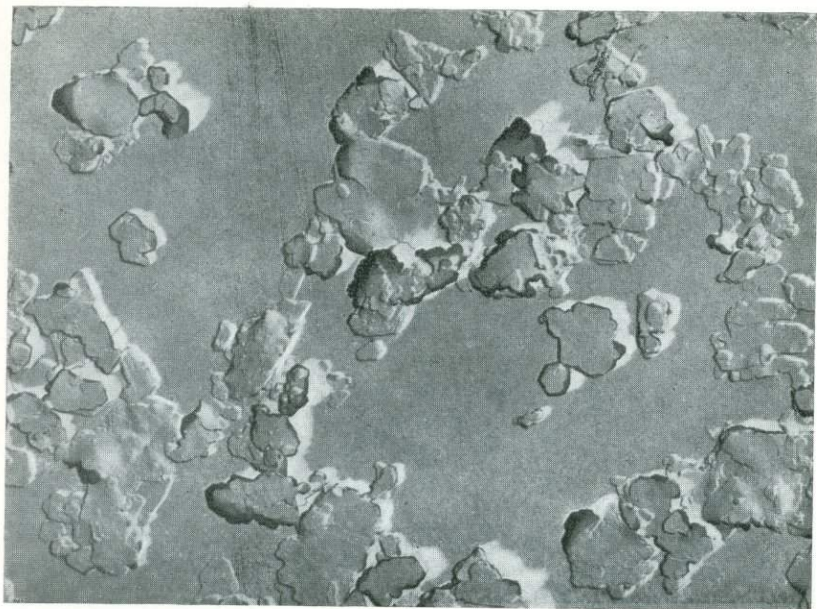


Фото 13. Гипидиоморфные индивиды каолинита чешуйчатого и листоватого облика.  $\times 12\,500$ .

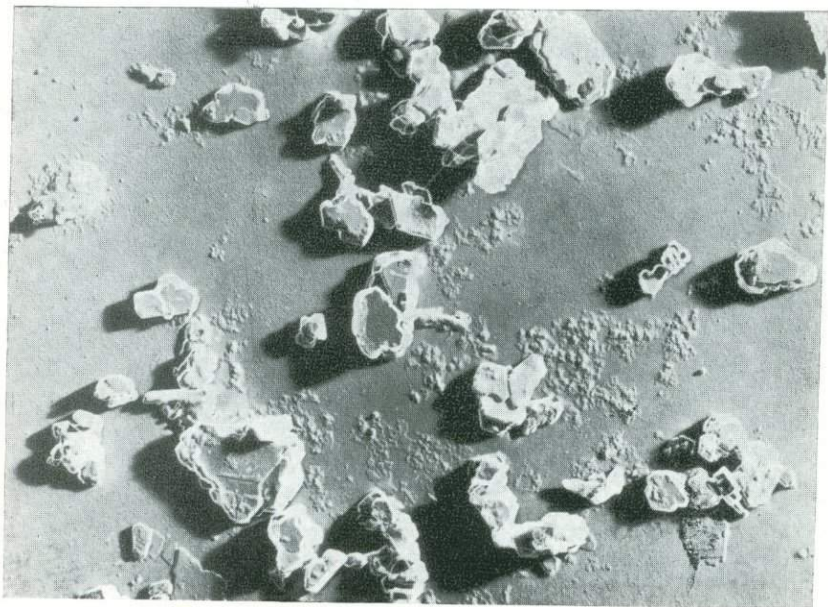


Фото 14. Индивиды каолинита таблитчатого облика.  $\times 12\,500$ .

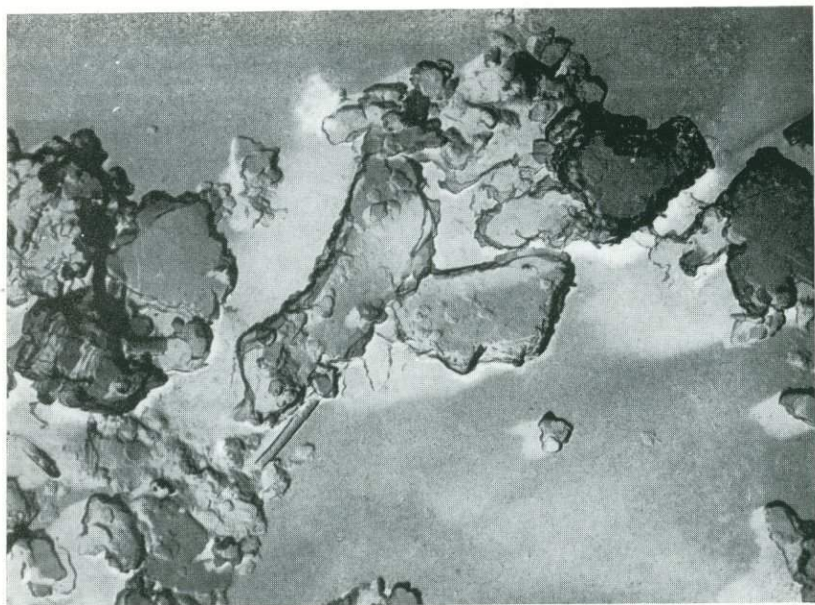


Фото 15. Плохо окристаллизованный каолинит из профиля выветривания габбро-анортозитов.  $\times 15\ 000$ .

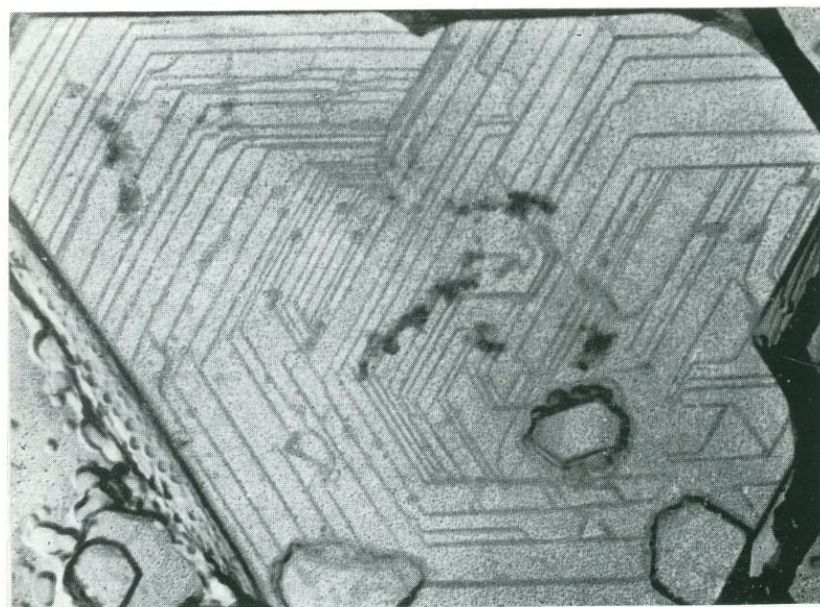


Фото 16. Микроступени роста на плоскости базопинакоида береговского диккита, маркированные гранулами золота.  $\times 30\ 000$ .



Фото 17. Микростопграфия базисной поверхности весьма совершенного каолинита (Глуховецкое месторождение).  $\times 60\,500$ .

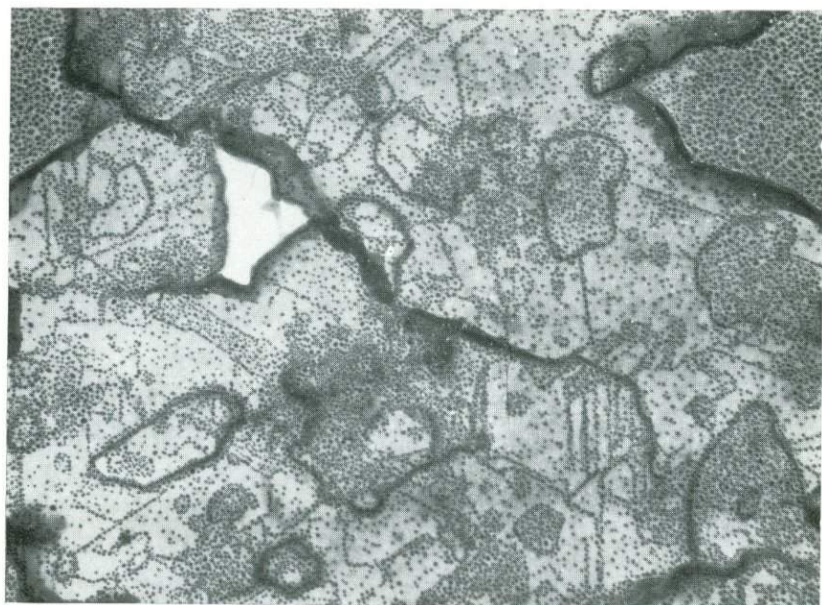


Фото 18. Картина декорирования частично неупорядоченного каолинита (Глуховецкое месторождение).  $\times 48\,000$ .

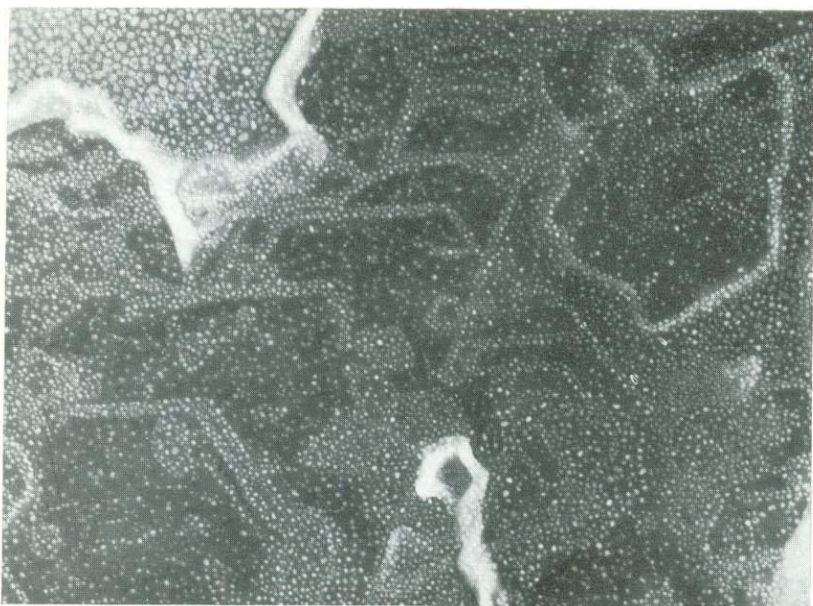


Фото 19. Картина декорирования поверхности индивида относительно упорядоченного каолинита из профиля выветривания пегматоидных гранитов.  $\times 60\,500$ .



Фото 20. Подчиненное развитие геометрически правильных элементов микро-морфологии неупорядоченного каолинита (Майдан-Вильское месторождение).  $\times 48\,000$ .

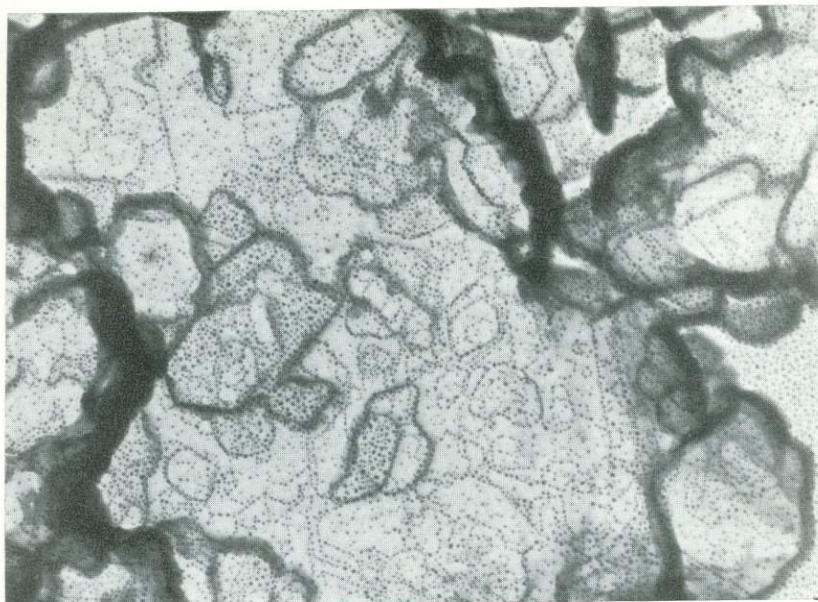


Фото 21. Картина декорирования, обусловленная микроагрегатным, блоковым строением частиц неупорядоченного каолинита (Владимирское месторождение).  $\times 48\ 000$ .

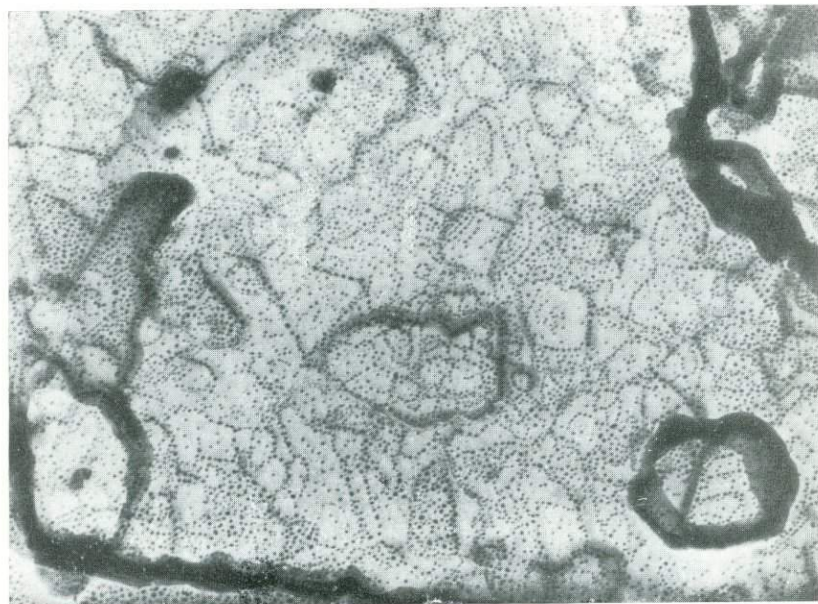


Фото 22. Неоднородное, мозаичное строение индивидов разупорядоченного каолинита, выявляемое декорирующими гранулами золота (Пологское месторождение).  $\times 60\ 500$ .

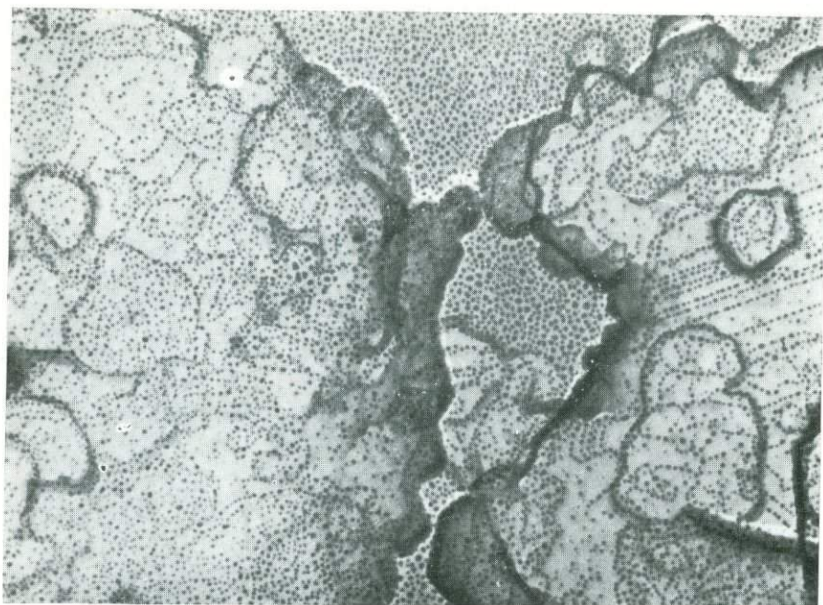


Фото 23. Частицы каолинита различной степени упорядоченности, обладающие различной микротопографией поверхности (профиль выветривания чарнокитов).  $\times 48\ 000$ .



Фото 24. Поверхность излома массивного галлуазита с преимущественной текстурировкой индивидов.  $\times 2000$ .



Фото 25. Поверхность излома массивного галлаузита с беспорядочной ориентировкой полей кристаллов округлого и округло-углового поперечного сечения.  $\times 18\ 000$ .

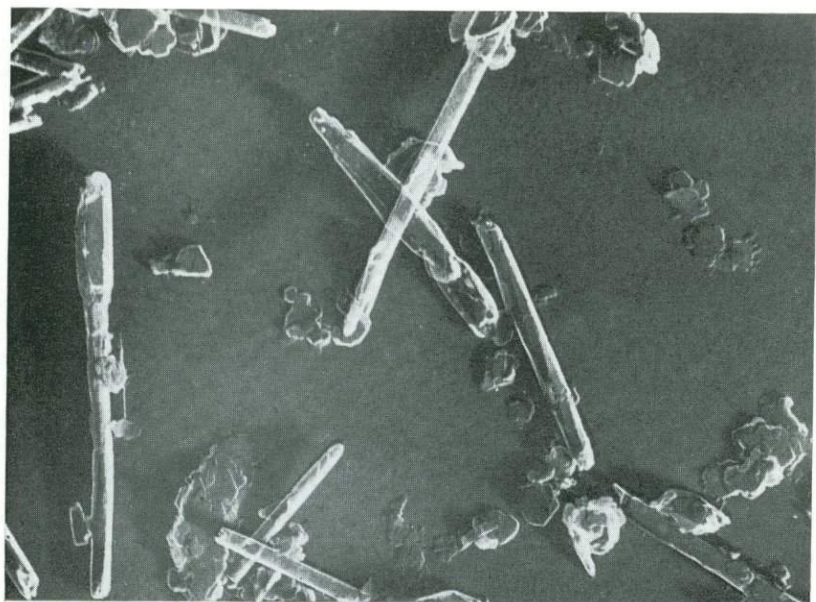


Фото 26. Ограниченные призматические и округлые цилиндрические индивиды галлаузита из турбовского каолина.  $\times 16\ 400$ .

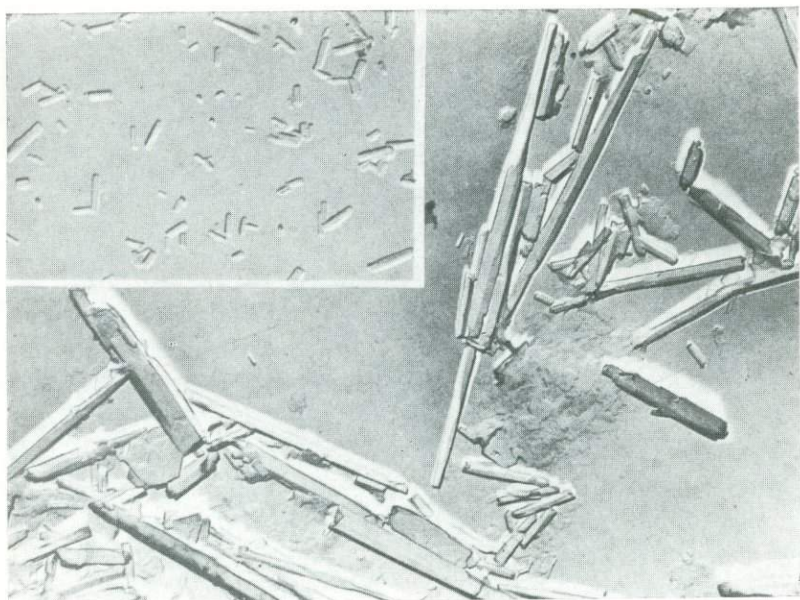


Фото 27. Морфологические разновидности галлузита Береговского каолинового месторождения. Видны агрегаты ультратонкодисперсного каолинита.  $\times 10\,500$ .

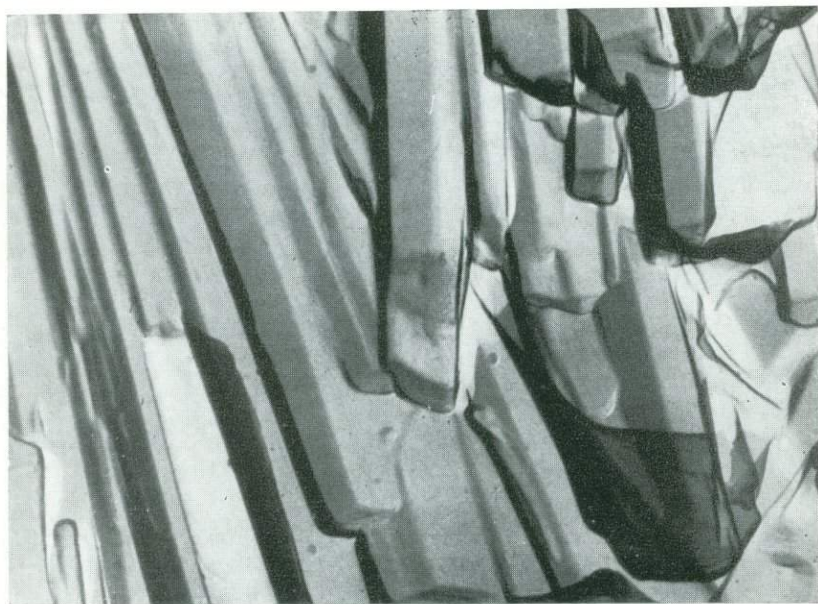


Фото 28. Уникальные по огранке и размеру кристаллы галлузита, образованные по клевеландиту.  $\times 10\,000$ .

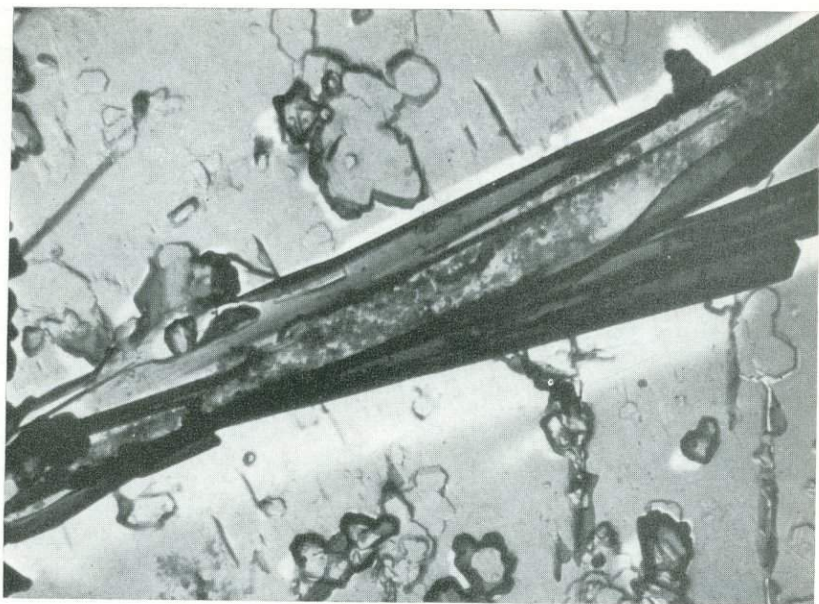


Фото 29. Полое, чехлообразное строение кристалла галлузита на частично каолинизированном полевом шпате.  $\times 10\ 000$ .



Фото 30. Сферолитоподобный сросток галлузитовых индивидов, «законсервированный» в массе пеликанита (Глуховецкое месторождение).  $\times 16\ 000$ .

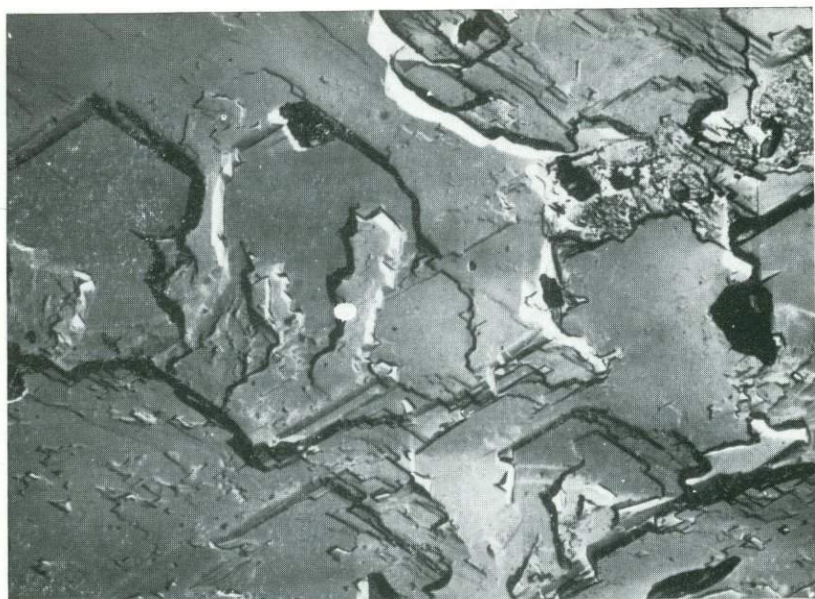


Фото 31. Спайная поверхность микроклина по (001) с характерной скульптурой, обусловленной проявлением отдельностей.  $\times 7\ 500$ .



Фото 32. Поверхность спайного скола по (001) микроклина из порфиоровидного гранита.  $\times 12\ 500$ .

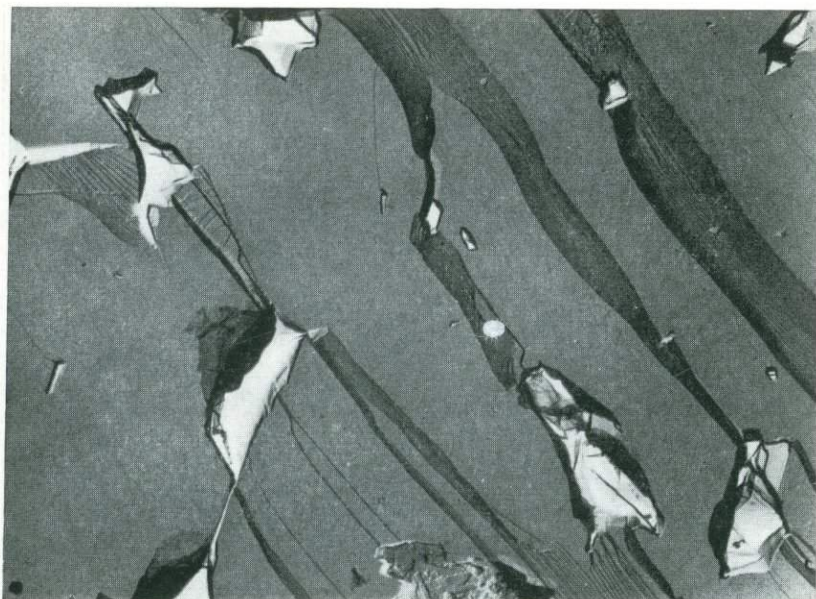


Фото 33. Ступенчатая поверхность скола микроклина, обнажающая полости-каверны (белое).  $\times 7\,500$ .

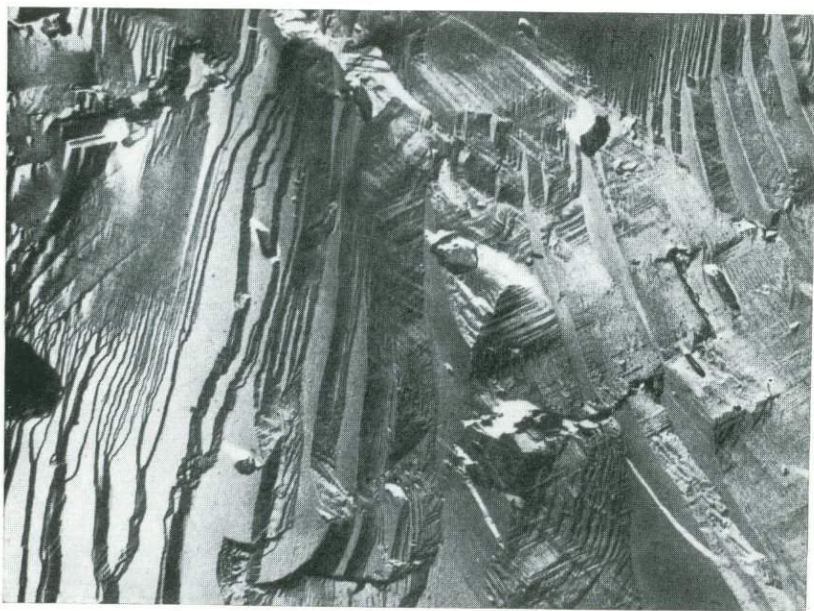


Фото 34. Усложненная поверхность скола микроклина из чудново-бердичевского гранита.  $\times 12\,500$ .



Фото 35. Микропертиты в микроклине, проявляющиеся благодаря полсинтетическим микродвойникам.  $\times 12\ 500$ .



Фото 36. Преимущественное замещение альбитового компонента микроклин-пертита.  $\times 7\ 500$ .

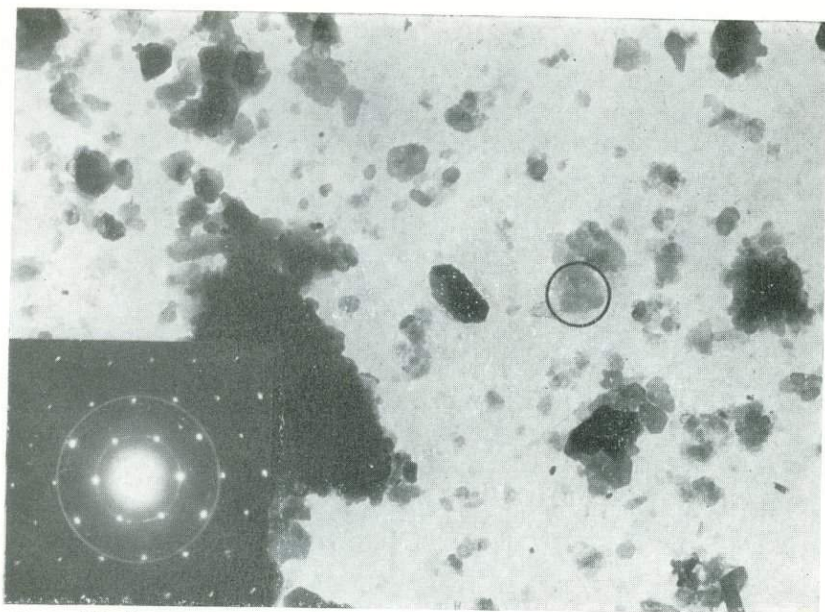


Фото 37. Электронно-микроскопическое изображение на просвет частиц каолинита, отделенных с поверхности скола микроклина, и микродифракционная картина одной из них (с Al-эталонном).  $\times 10\,400$ .

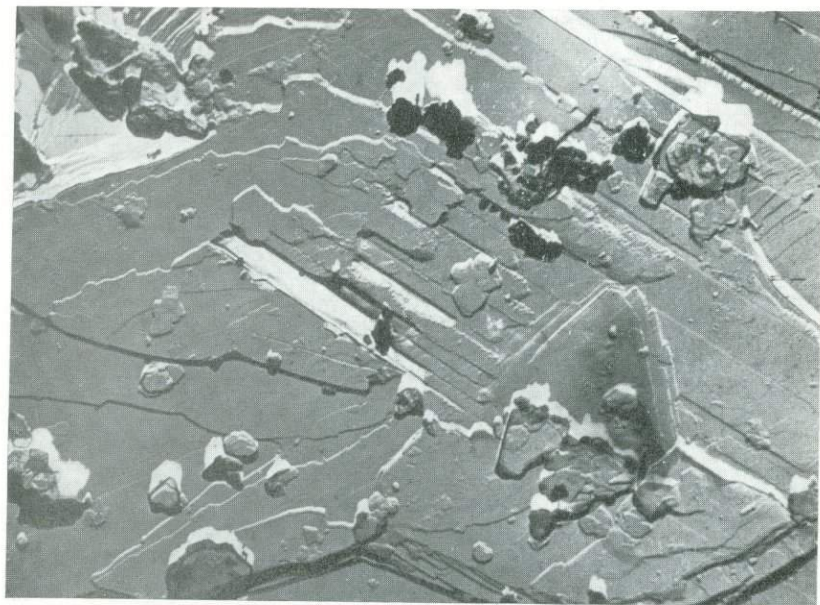


Фото 38. Поверхность относительно «свежего» микроклина с первыми каолинитовыми кристаллами, среди которых четко выделяется листоватая частица слюдяного типа.  $\times 14\,200$ .



Фото 39. Отдельные идиоморфные метакристаллы каолинита в микроклине, обнаженные спайным сколом.  $\times 14\ 500$ .



Фото 40. Прогрессирующее замещение микроклина каолинитом и единичными индивидами галлаузита.  $\times 14\ 500$ .



Фото 41. Хорошо окристаллизованный каолинит по микроклину и реликты последнего. В каолиновой массе видна пористость.  $\times 10\,500$ .

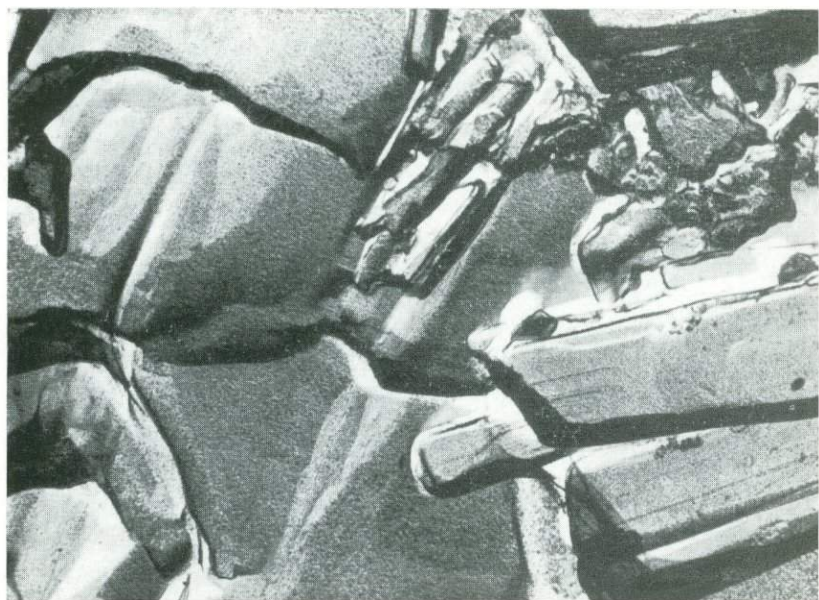


Рис. 42. Фигуры растворения кристалла альбита, частично замещенного галуазитом, который представлен на фото 28.  $\times 7\,500$ .



Фото 43. Фрагмент полной псевдоморфозы каолинита по микроклину чудново-бердичевского гранита.  $\times 20\ 000$ .

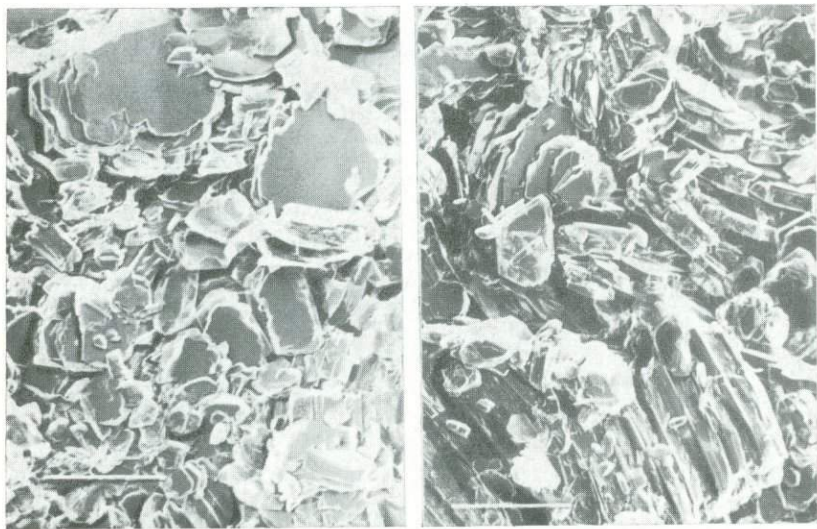


Фото 44. Различно ориентированные сечения псевдоморфозы каолинита по калиевому полевому шпату, не обнаруживающие преимущественной ориентировки индивидов. Видна значительная пористость.  $\times 16\ 000$ .



Фото 45. Замещение альбита гипидиоморфным каолинитом.  $\times 10\ 000$ .



Фото 46. Контакт частично каолинизированного микроклина через табличку слюды с полностью каолинизированным кислым плагиоклазом (профиль выветривания чудново-бердичевских гранитов).  $\times 10\ 000$ .



Фото 47. Ламелярное строение альбит-олигоклаза из чудново-бердичевского гранита.  $\times 14\,500$ .

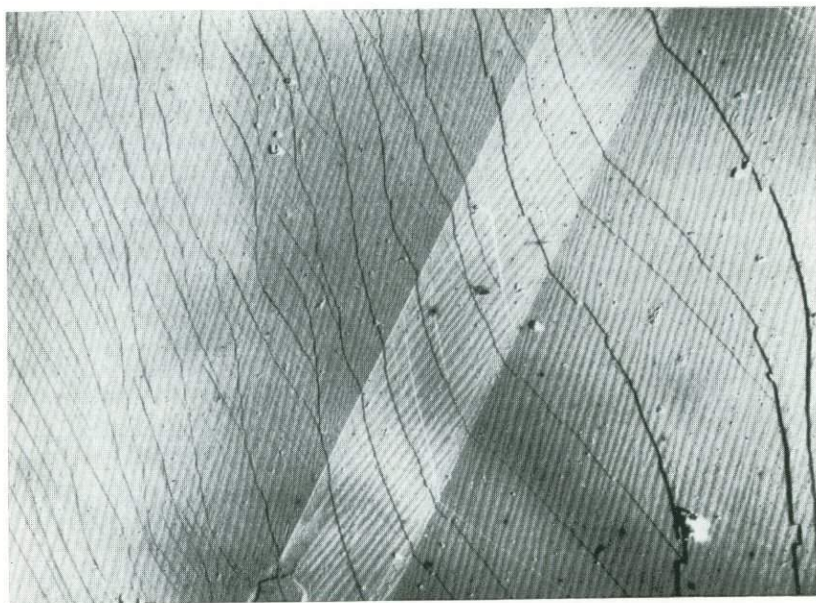


Фото 48. Ламелярное строение полисинтетических двойников лабрадора. Травленная поверхность скола по (001). Углеродная реплика.  $\times 15\,500$ .

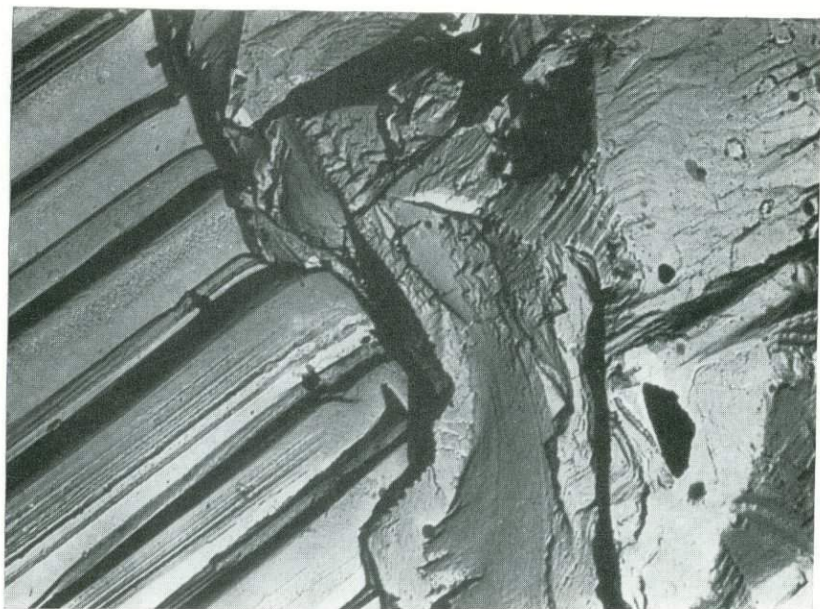


Фото 49. Поверхность скола основного плагиоклаза.  $\times 46\ 400$ .



Фото 50. Пленочные образования, фиксируемые на первых стадиях выветривания отдельных образцов основных плагиоклазов.  $\times 46\ 400$ .

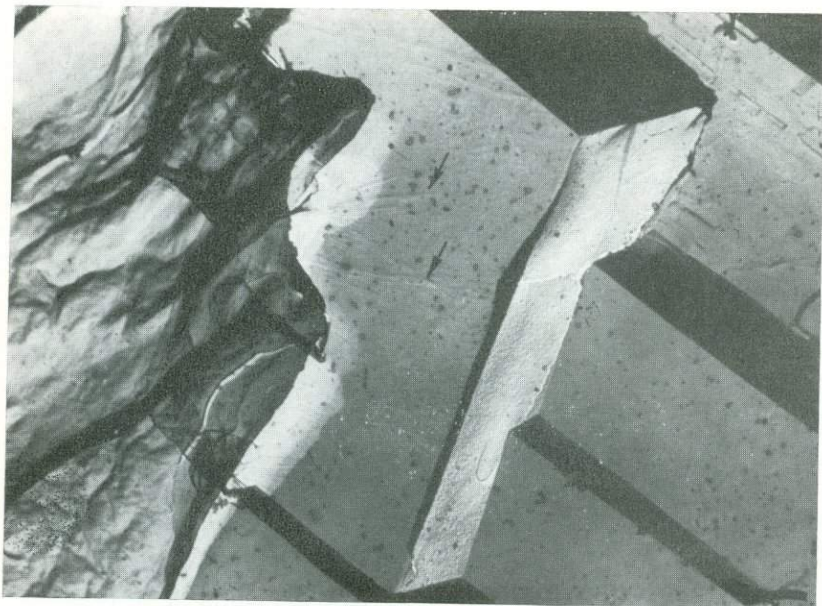


Фото 51. Массивный и дисперсный (стрелки) монтмориллонит на неизмененном лабрадоре.  $\times 12\ 000$ .

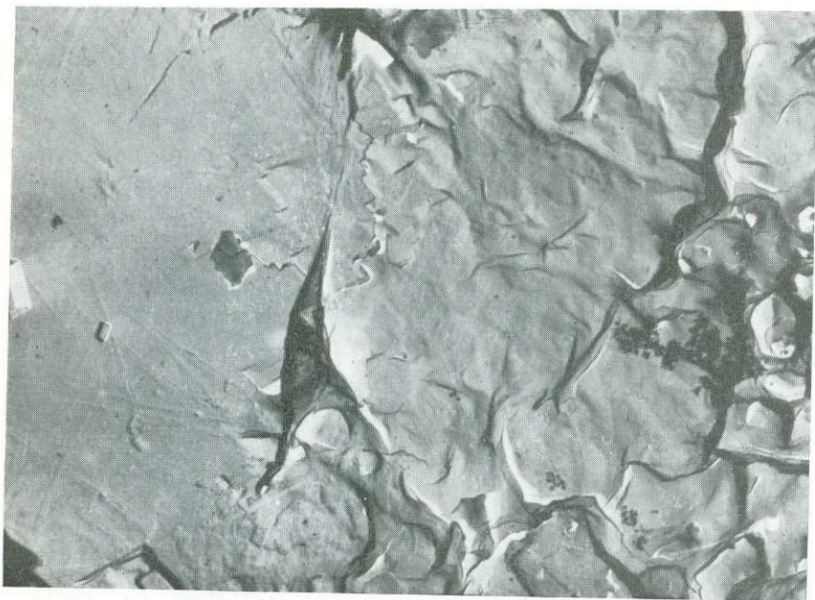


Фото 52. Пространственное соотношение монтмориллонита и фрагмента кристалла свежего плагиоклаза основного состава.  $\times 12\ 000$ .



Фото 53. Независимо образованные и сосуществующие монтмориллонит и каолинит (в правой части снимка) из зоны частичной каолинизации анортоситов.  $\times 12\,000$ .

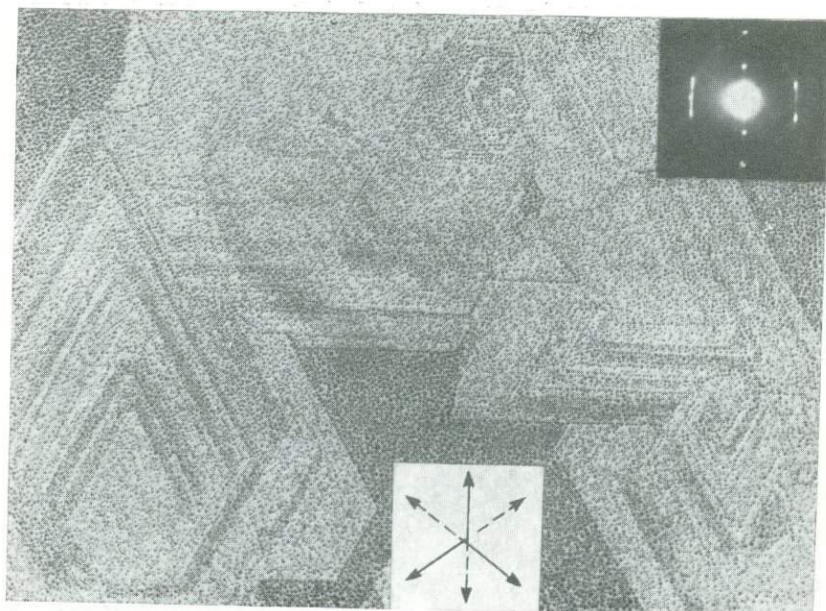


Фото 54. Декорированные кристаллы каолинита в эпитакическом нарастании на мусковите.

На врезках: сверху — микродифракционная картина от зоны перегиба каолинитового кристалла; внизу — ориентация оси  $b$  в различных индивидах каолинита.  $\times 30\,000$ .

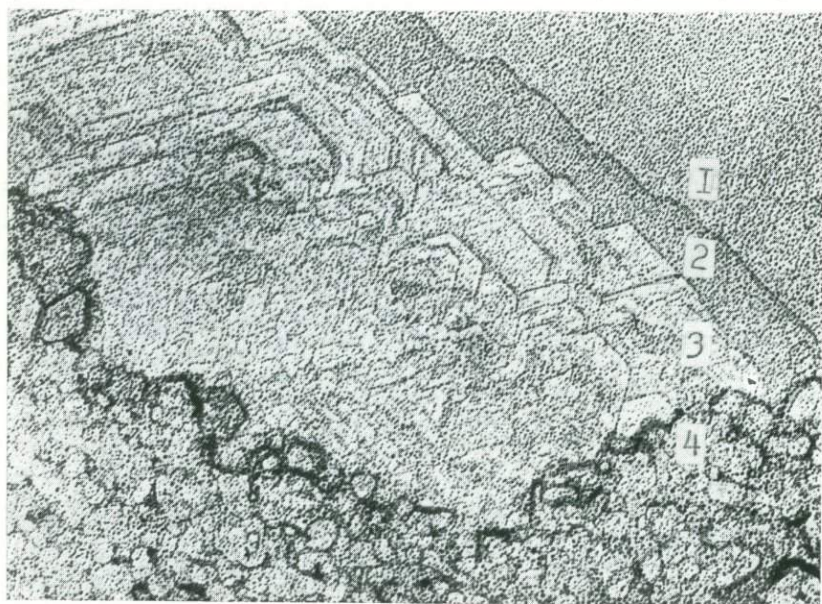


Фото 55. Картина декорирования частично каолинизированного мусковита.  $\times 46\ 000$ .

1 — неизменный мусковит; 2 — переходной слой; 3 — новообразованный каолинит; 4 — скопление ранее образованного каолинита.

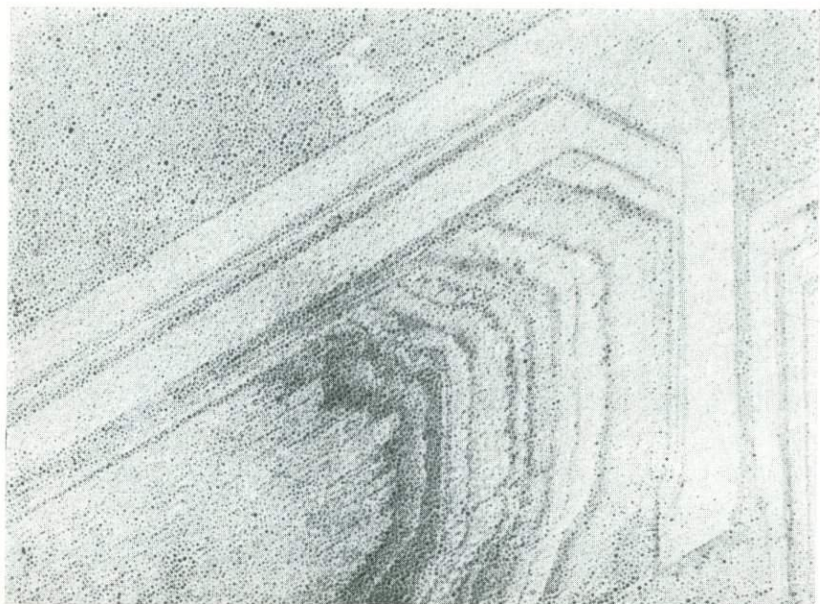


Рис. 56. Картина декорирования зонального кристаллита каолинита, образованного в мусковите.  $\times 46\ 000$ .

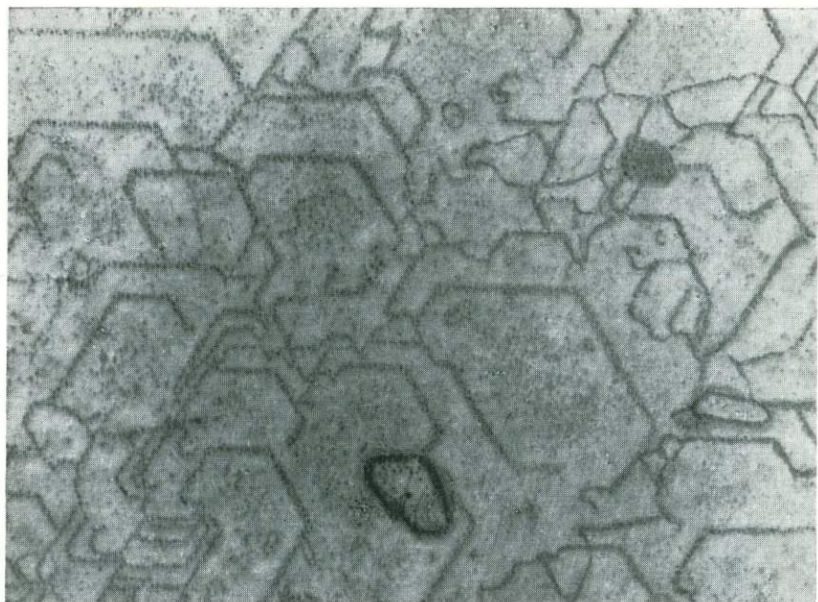


Фото 57. Декорированная спайная поверхность частично каолинизированного циннвальдита.  $\times 48\ 000$ .

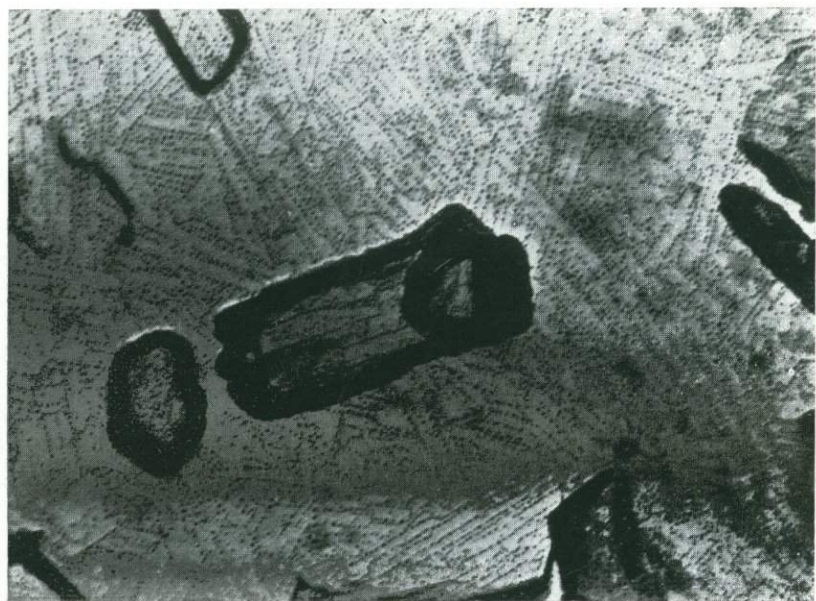


Фото 58. Декорированная спайная поверхность частично выветрелого биотита.  $\times 48\ 000$ .

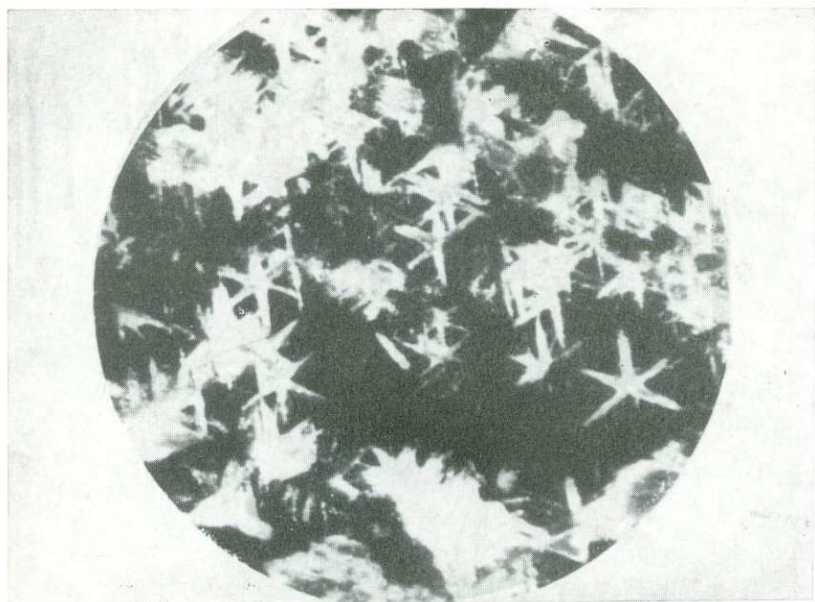


Фото 59. Лучистые агрегаты каолинита в кристалле циннвальдита под поляризационным микроскопом.  $\times 240$ .

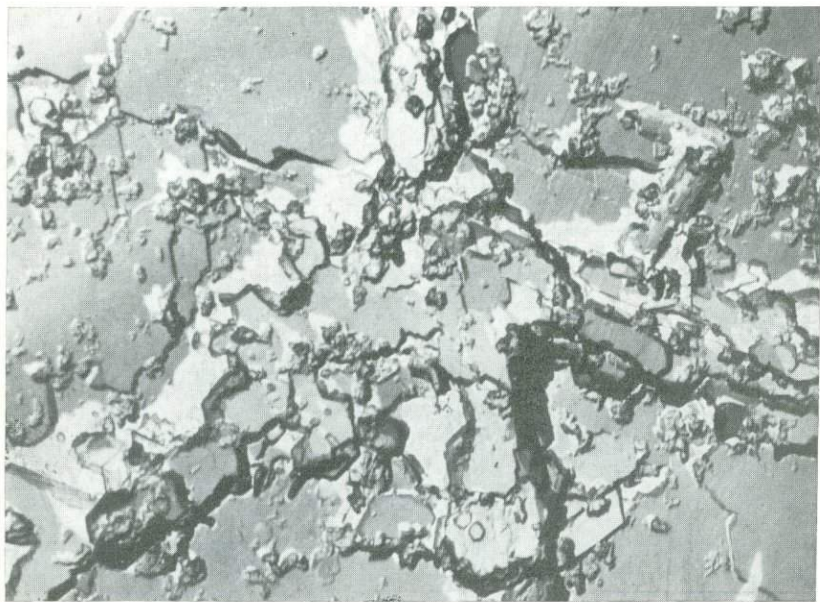


Фото 60. Лучистые агрегаты каолинита в кристалле циннвальдита под электронным микроскопом.  $\times 6000$ .

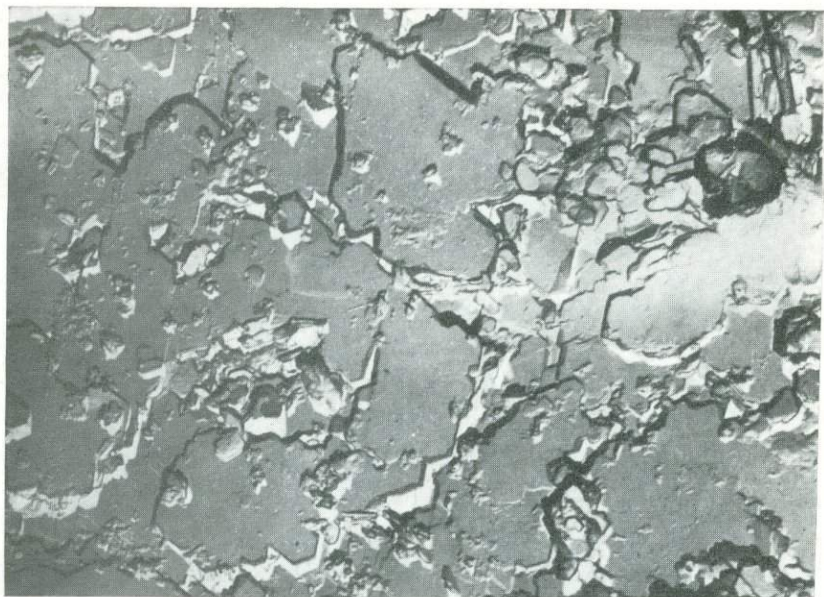


Фото 61. Преимущественное образование каолинита между фрагментами кристалла цинвальдита.  $\times 9600$ .

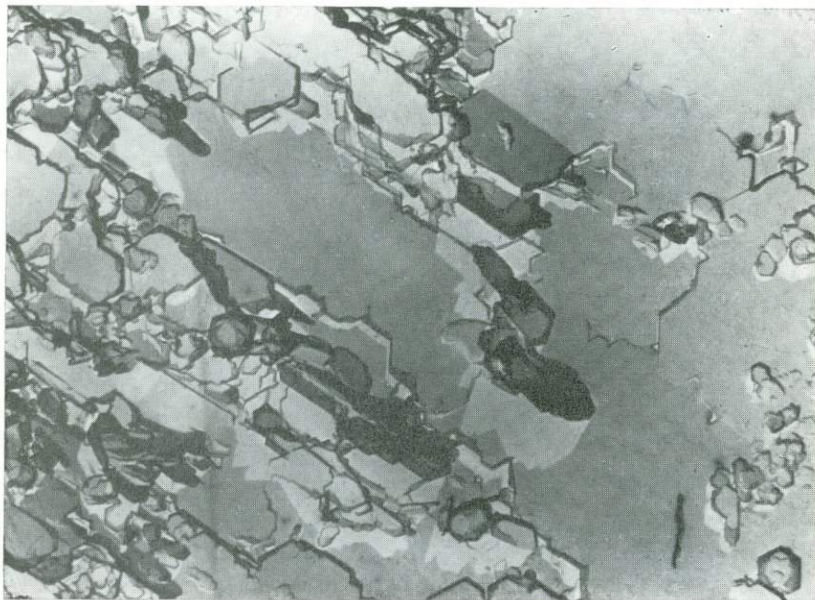


Фото 62. Начальная стадия псевдоморфизации мусковита с образованием идиоморфных кристаллов каолинита.  $\times 12\,500$ .

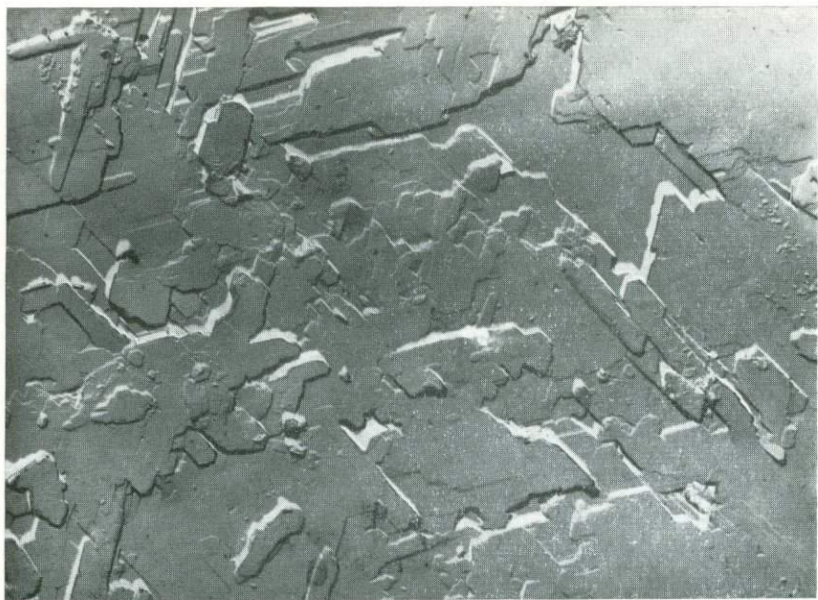


Фото 63. Ориентированная полная псевдоморфоза каолинита по циннвальдиту.  $\times 10\ 000$ .



Фото 64. Полная псевдоморфоза каолинита по относительно небольшой табличке биотита из зоны полной каолинизации чудново-бердичевских гранитов.  $\times 12\ 500$

тельно больших групп кристаллитов каолинита. Каолинит однозначно идентифицирован рентгенографически на основании анализа тонкодисперсной части плагиоклазовых образцов, выделенной седиментационным методом после их дезинтеграции. На лифрактограммах текстурированных поликристаллов зафиксирована целочисленная серия базальных рефлексов от (001) при 7,14—7,15 Å — до (005) при 1,427 Å, а также некоторые общие рефлексы из числа наиболее сильных, включая отражение (060) при 1,485 Å. Рефлексы, принадлежащие другим глинистым минералам, не обнаружены. При наличии в плагиоклазе единичных кристаллитов каолинита последний идентифицирован по микродифракционной картине от индивидуальных частиц по параметру  $b_0$ , определенная величина которого составляет 8,90—8,96 Å, и реже при наличии перегибов частиц — по  $c_0 \approx 7,4$  Å. Степень упорядоченности каолинита, образовавшегося по плагиоклазам (№ 40—60), заметно ниже степени упорядоченности каолинита по щелочным полевым шпатам и кислым плагиоклазам.

В аргилизованных кристаллах плагиоклаза нередко наблюдается тесное сосуществование образующегося за его счет каолинита и ранее отложенного по плоскости скола монтмориллонита (фото 53). Помимо каолинита в некоторых случаях образуется галлуазит, что подтверждается морфологическими особенностями частиц, характерными для минерала, и типичной рентгеновской дифракционной картиной.

Электронно-микроскопическое изучение, включая микродифракцию, рентгенографический анализ выделенных тонких фракций и микроскопические наблюдения в шлифах, свидетельствует о том, что в условиях формирования каолиновой коры выветривания по средним и основным плагиоклазам анортозитов обычно непосредственно кристаллизуется каолинит без каких-либо явных промежуточных или стадийных минералов.

Образование псевдоморфоз каолинита по плагиоклазу и железистого монтмориллонита по темноцветным минералам установлено ранее В. П. Петровым [93] в результате микроскопического и термографического изучения продуктов выветривания этих же пород. Не останавливаясь специально на механизме каолинизации полевых шпатов, автор отметил, что в условиях каолинового выветривания плагиоклаз, даже основной, слагающий преобладающую часть породы, дает начало собственно каолиниту. Изложенные выше результаты исследования в различной степени выветрелых плагиоклазов и вторичных минералов находятся в полном соответствии с таким выводом.

Н. И. Бучинская [8, 9] полагает, что в процессе каолинового выветривания этих пород по плагиоклазам непременно образуется монтмориллонит, трансформирующийся в верхних частях профиля выветривания в каолинит. Появление заметных количеств монтмориллонита в частично выветрелых породах послужило автору основанием для выделения каолинит-монтмориллонитовой или гид-

рослюдисто-монтмориллонитовой зон в профиле выветривания этих основных пород вследствие значительной, на наш взгляд, переоценки количественного содержания этого минерала. Действительно, монтмориллонит устанавливается, но в сугубо подчиненных количествах в зонах выветривания, где образовались псевдоморфозы монтмориллонита по темноцветным минералам, и в низах зоны начального разложения и дезинтеграции материнской породы, т. е. там, где относительно неустойчивые темноцветные минералы еще не полностью замещены новообразованиями. Здесь монтмориллонит, как правило, менее железистый, отложен по трещинам и микротрещинам в виде тончайших пленочек и хорошо видимых невооруженным глазом корок. Трещины и микротрещины секут как участки породы, так и отдельные зерна плагиоклаза. Однако характер, место и морфология выделения монтмориллонита свидетельствуют об отложении его из растворов, перенесших необходимые химические компоненты в низы профиля выветривания, где, по всей вероятности, существовали застойные щелочные условия. О том, что данный монтмориллонит образовался не за счет плагиоклаза, в трещинах которого он кристаллизовался, а привнесен и отложился на нем как на субстрате, говорит не только относительно хорошая сохранность полевого шпата в низах зоны начального разложения и дезинтеграции, но и форма трещин с ровными, неразъеденными краями, хорошо видимыми в шлифах. Лишь в исключительно редких случаях отмечается неравномерное разъедание краев трещин образующимся на месте и за счет плагиоклаза монтмориллонитом<sup>1</sup>. Обычно даже при наблюдении в бинокляр под легко откальвывающейся монтмориллонитовой корочкой или пленкой отчетливо обнаруживается свежая и ровная со стеклянным блеском поверхность плагиоклаза. Электронно-микроскопические исследования не подтверждают генетическую связь между плагиоклазовым «субстратом» и монтмориллонитовыми корками и пленками (фото 51, 52). Поэтому встречающийся здесь монтмориллонит нельзя считать промежуточным или стадийным минералом между плагиоклазом и каолинитом. На независимое образование каолинита и монтмориллонита указывает сосуществование этих минералов во всех зонах профиля выветривания вплоть до самой верхней. Лишь здесь монтмориллонит служит исходным материалом для незначительной части каолинита или галлуазита, образующихся в конце концов по этому минералу после полной каолинизации плагиоклазов.

**Электронно-микроскопическое фрактографическое исследование** слюд, находящихся на различных стадиях гипергенного изменения в каолиновой коре выветривания было выполнено на образцах биотита чудново-бердичевских гранитов и биотит-плагиоклазовых гнейсов Глуховецкого месторождения (серия обр. 2007, 2016), мусковита из слабодифференцированных пегматитов Полон-

<sup>1</sup> Не исключена возможность массового образования монтмориллонита по плагиоклазам, но при ином типе выветривания.

но-Барановского пегматитового поля (серии образцов Д-1 и Д-2) и Верхнего Побужья (серия 6494-6), камерных пегматоидов Коростенского плутона (обр. 303), а также **циннвальдита** из тех же пегматитов.

Таблица 8

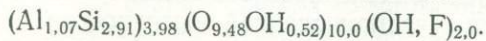
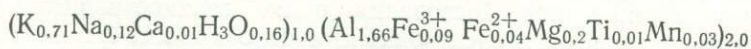
Химические составы (%) исследованных мусковитов и циннвальдита

Окисел	Д-1	6494-6	6494-6А	337/3
SiO <sub>2</sub>	44,02	45,20	44,85	48,61
TiO <sub>2</sub>	0,31	0,22	0,24	0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,00	36,59	36,20	21,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	0,16	0,17	2,90
FeO	0,72	1,29	1,43	8,89
MnO	0,05	0,06	0,06	0,37
MgO	2,06	0,30	0,33	0,22
CaO	0,12	0,28	0,31	0,28
Li <sub>2</sub> O	—	0,04	0,04	2,00
Na <sub>2</sub> O	0,95	0,55	0,61	0,30
K <sub>2</sub> O	8,48	8,60	9,50	8,92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,04	0,04	0,03
F	0,10	1,18	1,28	3,31
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	6,41	5,85	4,91	2,77
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,30	0,42	0,45	0,15
Сумма	100,46	100,28	100,42	100,38

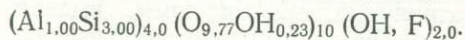
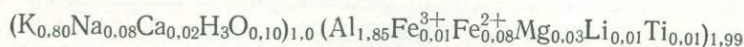
Примечание: Д-1 — мусковит, с. Дубровка, Полонно-Барановское пегматитовое поле (аналитик Л. М. Гождзинская); 6494-6 — мусковит с примесью каолинита из пегматита Верхнего Побужья; 337/3 — циннвальдит из пегматита района Володарск-Вольнска (аналитик С. Г. Лопата); 6494-6А — химический состав мусковита, скорректированный на примесь 10% каолинита.

Химические составы отдельных образцов слабовыветрелых слюд приведены в табл. 8, а рассчитанные по ним кристаллохимические формулы имеют следующий вид.

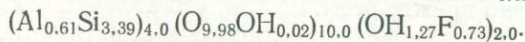
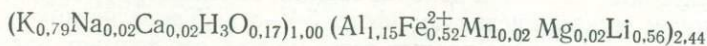
Гидромусковит, обр. Д-1



Гидромусковит, обр. 6494-6А



Гидроциннвальдит, обр. 337/3



Рентгенографический анализ, подтверждающий однозначную идентификацию исходных минералов, не показал чувствительных для него минеральных примесей, исключая каолинит (табл. 9).

Результаты рентгенографического анализа частично выветрелых  
и каолинизированных слюд

Д-1		Д-2		6494-6		2016*		337/3	
<i>l</i>	<i>d/h</i>	<i>l</i>	<i>d/h</i>	<i>l</i>	<i>d/h</i>	<i>l</i>	<i>d/h</i>	<i>l</i>	<i>d/h</i>
100	9,91	100	9,92	100	9,93	100	9,98	100	9,99
—	—	6	7,10	5	7,16	45	7,12	—	—
81	4,93	61	4,96	46	4,96	10	5,02	21	4,87
9	4,43	15	4,43	11	4,43	—	—	—	—
6	3,85	9	3,86	8	3,86	—	—	—	—
6	3,70	10	3,71	8	3,70	—	—	9	3,63
—	—	8	3,56	5	3,57	35	3,56	—	—
11	3,46	16	3,47	15	3,47	—	—	—	—
100	3,31	100	3,32	100	3,32	100	3,34	100	3,33
16	3,19	21	3,19	27	3,19	—	—	19	3,06
17	2,97	22	2,98	22	2,98	—	—	—	—
15	2,84	17	2,85	15	2,85	—	—	17	2,88
11	2,78	13	2,78	15	2,78	11	2,65	12	2,65
14	2,55	22	2,55	22	2,56	73	2,57	8	2,57
28	2,48	22	2,49	19	2,49	—	—	24	2,46
6	2,37	87	2,37	7	2,38	—	—	—	—
8	2,12	9	2,12	11	2,12	—	—	6	2,13
100	1,99	87	1,99	63	1,99	80	2,07	74	2,02
4	1,73	4	1,72	5	1,73	—	—	—	—
8	1,66	9	1,66	8	1,65	42	1,676	16	1,676
9	1,64	11	1,64	14	1,64	—	—	4	1,617
6	1,519	6	1,517	8	1,516	20	1,538	30	1,528
7	1,495	9	1,496	12	1,498	22	1,433	25	1,429

Примечание. Интенсивность рефлексов *hkl* значительно занижена по сравнению с эталонными данными по причине текстурирования препарата.

\* Биотит из чудново-бердичевских гранитов Глуховецкого месторождения.

Начальные продукты превращения слюд, особенно детально мусковитов, исследованы под электронным микроскопом методом вакуумного декорирования золотом, позволившем выявить ультрамикроскопические новообразования в их взаимоотношении с исходным минералом. На электронно-микроскопических снимках отчетливо выделяются два типа участков спайной поверхности мусковитов, резко различающиеся по характеру декорирования. Одни из них, густо и без видимой закономерности покрытые гранулами золота, принадлежат исходному минералу — мусковиту, на фоне которых в образцах, затронутых выветриванием, выделяются относительно светлые или менее заселенные полигональные участки с характерной картиной декорирования, соответствующие новообразованным микрокристаллам (фото 54—56). Такое четкое разделение участков основано прежде всего на том, что атомарно гладкая спайная поверхность неизмененных слюдяных пластинок, не испытавшая нарушений при расщеплении, не образует, как правило, какого-либо характерного рисунка декорирования, за исключением редких случаев проявления ступеней или дислокаций и дру-

гих протяженных дефектов. Обычно поверхность слюды оказывается равномерно-беспорядочно укрытой гранулами металла, что наблюдалось не только в нашем случае, но и в других экспериментах по конденсации металла на поверхности слюд [125, 147, 265].

Другие сравнительно менее заселенные полигональные участки, размером от 0,2 до 2—3 мкм, имеющие форму неправильных ромбов и псевдогексагонов, наблюдаются на поверхности слюды начальных стадий выветривания, на которой микроскопически признаки новообразований не обнаруживаются. По мере выветривания исходного минерала количество их прогрессивно возрастает вплоть до слияния в сплошной слой, когда поверхность слюды уже не просматривается. В пределах полигональных участков или микрокристаллов хорошо наблюдается геометрически правильная картина декорирования, состоящая из систем микроступеней, параллельных и пропорциональных развитым ребрам (фото 54, 56). Уже по характеру распределения микроступеней можно заключить, что микрокристаллы представлены минералом слоистой структуры [121]. Это совершенно однозначно подтвердилось результатами микродифракционного изучения аналогичных индивидов, переведенных в суспензию с поверхности спайных пластинок, парных декорированным. Они дали микродифракционную картину, характеризующуюся гексагональным мотивом расположения рефлексов  $hk$ . Измеренные значения параметра  $b_0$  составляют 8,92—8,97 Å, что характерно для диоктаэдрических слоистых силикатов, и наиболее близки к таковым минералов группы каолинита. В отдельных благоприятных случаях получены микродифракционные электронограммы от зоны перегиба частиц по методу А. И. Горшкова [24], где наряду с  $hk$ -рефлексами зафиксирована центросимметричная серия базальных рефлексов (00 $l$ ), отвечающая двухэтажной слоистой структуре с периодом идентичности  $\sim 7$  Å (фото 54, врезка). Эти данные наряду с проявлением характерных рефлексов каолинита на рентгеновских дифрактограммах слабо выветрелых исходных слюд (табл. 9), отобранных и очищенных со всеми возможными предосторожностями, свидетельствуют о том, что минеральные новообразования, установленные на ранних стадиях выветривания исследованных мусковитов, представлены исключительно каолинитом.

Поскольку листоватые микрокристаллы каолинита имеют чрезвычайно малую толщину, исчисляющуюся, судя по количеству микроступеней, первыми десятками элементарных слоев, их морфологию следует рассматривать с точки зрения реберных форм. Большинство выявленных микрокристаллов ограничены тремя парами параллельных ребер, т. е. тремя парारेберниками (фото 54). Довольно часто наиболее развиты два парारेберника, а парारेберник {010} слабо развит или вовсе исчезает, вследствие чего микрокристалл имеет форму усеченного или полного ромба. Ромбовидная форма слоев и микрокристаллов каолинита отмечалась также на начальных стадиях его формирования по микроклину [127].

В пределах одной исследуемой поверхности отчетливо видна строгая параллельность отдельных пар ребер (или парारेберников), принадлежащих различным индивидам, и, следовательно, декорированных микроступеней соответствующих систем (фото 54,55). Такая повсеместно наблюдаемая закономерная взаимная ориентировка микрокристаллов каолинита обусловлена, естественно, упорядоченным срастанием их с кристаллом-подложкой, т. е. эпитаксическим взаимоотношением. Однако одного факта строго определенной азимутальной ориентировки неиндифицированных ребер кристаллов каолинита еще недостаточно для выявления характера их взаимной кристаллографической установки и, тем более, соотношения с кристаллом-подложкой. Определение осности микрокристаллов каолинита во многих случаях может быть выполнено достаточно достоверно как путем установления соотношения ее с типичным габитусом исследуемых микрокристаллов по микродифракционным картинам и съемке на просвет, так и на основании анализа характера проявления и распределения декорированных микроступеней на индивидах [121]. Если ромбовидный кристалл несколько удлинен, то ось  $b$  оказывается его длинной осью или биссектрисой острого угла, т. е. парारेберник  $\{010\}$  оказывается наименее развитым или исчезнувшим. Определение кристаллографических направлений в псевдогексагональных микрокристаллах каолинита по фигурам роста, т. е. характеру распределения декорированных микроступеней, основано на явлении образования фронтами последовательных слоев роста систем ступеней по направлениям  $[110]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[010]$  и их перекрытия по направлениям  $[\bar{0}10]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}0]$  и  $[\bar{1}10]$  благодаря смещениям последовательных слоев структуры друг относительно друга вдоль оси  $a$  и меньшей степени —  $b$  [127]. Нанесение одноименных осей каолинитовых микрокристаллов, выявленных в пределах одной исследуемой поверхности слюды, на круговую диаграмму совершенно однозначно показало их строгое распределение по азимутальным направлениям, пересекающимся под углом  $60^\circ$  (фото 54), что свидетельствует, по крайней мере, о шести реализующихся вариантах эпитаксического нарастания каолинита на слюду. Спайная поверхность слюды в подавляющем большинстве случаев не проявляет каких-либо определенных кристаллографически ориентированных элементов рельефа или скульптуры, за исключением редко встречающейся ступени, образованной, по-видимому, отдельно по  $(010)$ . Поэтому определение ориентации структуры каолинитовых микрокристаллов по отношению к кристаллографическим направлениям в кристалле слюды в каждом конкретном случае довольно затруднительно. Однако в общем случае она вряд ли может составлять загадку при имеющихся сведениях о структурах этих минералов. Учитывая аналогичный гексагональный мотив тетраэдрических и октаэдрических сеток, составляющих их структурные слои, большую близость метрик этих плоских сеток, следует предположить по крайней мере шесть вариантов эпитаксического сочетания струк-

тур каолинита и слюды, выводящихся из основного положения — совпадения по направлению одноименных их осей  $a$  и  $b$  вращением на углы, кратные  $60^\circ$ . Однако при дитригональной симметрии плоских сеток, по-видимому, реализуются с некоторым предпочтением три варианта, выводящиеся поворотом через  $120^\circ$ .

На отдельных электронно-микроскопических снимках вокруг микрокристаллов каолинита или их сростков наблюдается своеобразная кайма, повторяющая своей формой их очертания. Эта переходная зона между каолинитовыми микрокристаллами и неизменной слюдой выделяется несколько более плотным заселением гранулами золота по сравнению с остальной поверхностью слюды и тем более каолинита, обусловленной, видимо, более высоким электростатическим зарядом (фото 55). Повышенный заряд по сравнению с таковым окружающей поверхности слюды мог возникнуть при удалении  $K^+$  из межслоевого пространства в результате гидратации или точнее вследствие удаления гидроксония, заместившего межслоевой катион при нагревании. Вполне вероятно, что в этом переходном слое происходят и другие довольно радикальные изменения трехслойной структуры при ее трансформации в двухслойную.

Различная плотность заселения гранулами конденсирующегося металла поверхностей каолинита, слюды и переходного слоя создаст явление контраста, выделяющее в отдельных случаях разноименные микрослои в пределах контуров отдельных листоватых кристаллитов каолинита (фото 56). Такие картины отражают довольно сложный механизм послылой трансформации слюдяной структуры в каолинитовую с возможным чередованием фаз или формированием смешаннослойных образований.

Частично выветрелый циннит дает относительно более усложненную картину декорирования, обусловленную сочетанием разнородных участков поверхности: а) состоящих из геометрически правильных взаимно ориентированных полигональных фигур с углами, близкими к  $120^\circ$ , образованными сочетанием, как правило, одиночных микроступеней роста и оконтуривающими, по всей вероятности, монослои новообразованного каолинита (фото 57); б) усложненных переходных участков, имеющих неправильно сотовый или ячеистый рисунок декорирования, обусловленный, по-видимому, протяженными дефектами структуры. В отличие от мусковита на участках первого рода четко обособленные кристаллиты каолинитов не наблюдаются. Здесь фиксируется в большинстве случаев совокупность монослоев новообразования, закономерной покрывающая, подобно щелуе, поверхность слюды, т. е. отражается преимущественно послылая каолинизация. Судя по строгой параллельности сторон (микроступеней) полигональных фигур на относительно больших участках, они находятся в строго закономерной взаимной ориентировке и, естественно, по отношению к исходной структуре.

Не менее сложный характер имеет картина декорирования спайной поверхности частично выветрелого биотита, часто выявляющая доменное или мозаичное строение переходного слоя (фото 58). Не исключена возможность, что декорированные лейстовидные или планковидные фрагменты представлены двумерными кристаллитами стадийного смектитового минерала. Такое предположение основано как на известной направленности стадийных минеральных трансформаций при выветривании биотита, так и на подобии морфологических особенностей индивидов некоторых монтмориллонитов и декорированных частиц.

В последующие стадии каолинизации слюд каолинит образуется в таком количестве, что фиксируется в световом микроскопе и рентгенографически. Он наблюдается на плоскостях спайности в виде тонких пятнистых агрегатов, а также шестилучевых скоплений, аналогичных по форме фигурам удара слюд (фото 59, 60). Последнее объясняется тем, что каолинизации подвергаются в первую очередь фрагментированные участки кристаллов. Это видно на приведенных электронно-микроскопических снимках циннвальдита (фото 60, 61) и мусковита (фото 62). Образованные в этих участках кристаллы каолинита, хотя и подчиняются преимущественной ориентировке, все же достаточно четко индивидуализированы, чего нельзя сказать при послойной псевдоморфизации, когда отдельные кристаллы могут не разрешаться. Дальнейшее развитие каолинизации слюдяных кристаллов приводит к образованию полных каолинитовых псевдоморфоз, причем в некоторых случаях они довольно тонко отображают скульптуру поверхности протоминерала (фото 63, 64).

Таким образом, электронно-микроскопическое фрактографическое исследование порообразующих полевых шпатов и некоторых слюд на основе рентгенографической и микродифракционной идентификации развивающихся по ним новообразований дает возможность уточнить современные представления о характере изменения и преобразования этих минералов в условиях формирования каолиновой коры выветривания и выявить прямые и косвенные данные относительно механизма и метасоматической сущности процесса каолинизации.

Все описанные полевые шпаты, несмотря на различный химический состав, парагенетическое окружение, устойчивость к выветриванию, величину зерен и кристаллов и т. д., в результате гидролиза и разложения в ходе водородного метасоматоза непосредственно превращаются в слоистый силикат, наиболее устойчивый в гипергенных условиях — в каолинит и, значительно реже, галлуазит. Весьма незначительное число исключений лишь подтверждает эту общую тенденцию. Поэтому мнение о том, что каолинит образуется по кислым плагноклазам только после их серицитизации, а по средним и основным — после монтмориллонитизации, не подтверждается полученными данными. Если оно справедливо, то лишь в частных случаях, т. е. в особых условиях аргиллизации. Монтмо-

риллонит, встречающийся в заметных количествах в коре выветривания габбро-анортозитов, как правило, не образует псевдоморфоз по полевым шпатам.

При электронно-микроскопическом изучении поверхностей многочисленных сколов кристаллов и зерен полевых шпатов, в различной степени затронутых каолинизацией, минералы свободного глинозема не выявлены. Не зафиксированы они и рентгенографически. Это в определенной мере свидетельствует о полной мобилизации глинозема, высвобождающегося из структуры этих исходных минералов при образовании каолинита в условиях интенсивной каолинизации.

За исключением единичных случаев, в исследованных поверхностях каолинизирующихся полевых шпатов не обнаружены характерные фигуры или другие признаки явного растворения с переотложением веществ, что указывает на отсутствие заметного разложения полевых шпатов без каолинизации при данном типе выветривания.

При изучении диоктаэдрических слюд на первых стадиях выветривания с помощью электронно-микроскопических методов вакуумного декорирования и микродифракции установлено непосредственное образование микрокристаллов каолинита по слюде с эпитактическим взаимоотношением фаз.

Указанные факты наряду с теснейшей пространственной и генетической приуроченностью каолинита к полевым шпатам и слюдам, характером взаимоотношения фаз и прогрессивного замещения протоминералов каолинитом, начиная от первых кристаллов до полных псевдоморфоз, достаточно определенно свидетельствуют о метасоматическом образовании этого минерала за счет породообразующих алюмосиликатов.

#### ПСЕВДОМОРФИЗАЦИЯ — СЛЕДСТВИЕ МЕТАСОМАТИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА КАОЛИНИЗАЦИИ

Образование первых кристаллитов каолинита или начало каолинизации индивидуальных зерен полевых шпатов совершенно не обязательно должно быть приурочено к их поверхности или периферическим частям с постепенным продвижением по мере развития к центру. «Очаги» каолинизации могут возникать в массе зерна, развиваясь по древовидному или сетьевидному мотиву и отражая таким образом наличие ранее заложенных микротрещин или аномальных зон. Подобные «очаги» нередко наблюдаются в виде изолированных островков и в полевошпатовых зернах, не проявляющих признаков микротрещиноватости (фото 39, 40). В зональных плагиоклазах первоочередному разложению и каолинизации подвергаются, как известно, их более основные по составу центральные зоны при относительном сохранении периферийных частей. Это свидетельствует не только о зависимости устойчивости

полевых шпатов к выветриванию от их состава, но и своеобразии процесса каолинизации. Не менее показательны в этом отношении пертитовые калиевые полевые шпаты. И в небольших зернах, и в огромных кристаллах с параметрами в несколько десятков сантиметров наблюдается одно и то же явление: первоочередная каолинизация пертитового компонента альбитового состава наряду с сохранением микроклина. При этом в последнем обычно нет какой-либо явной системы подводящих трещин или микротрещин. Ее роль играет, по всей вероятности, единая трехмерная «вязь» пертитов в калишпате, по которой идет преимущественная диффузия химических компонентов на первых стадиях выветривания.

Аналогичные явления отмечаются при выветривании слюд, в частности диоктаэдрического ряда, поскольку по ним каолинит развивается непосредственно в подавляющем большинстве случаев. Как микрокристаллы каолинита первой генерации, так и скопления и агрегаты каолинита второй генерации довольно часто образуются в центральных частях кристаллов и пластин слюды и не имеют какой-либо явной связи с их периферическими участками. Нередко можно наблюдать изолированные звездчатые агрегаты каолинита, «законсервированные» в сравнительно ненарушенной пластинке (фото 76, 77). Однако особенно показательны в этом смысле листоватые микрокристаллы каолинита первой генерации, выявленные на поверхности спайных сколов полевых шпатов и слюд начальных стадий выветривания электронно-микроскопическими методами вакуумного декорирования и микродифракции. Эти факты и результаты электронно-микроскопического фрактографического исследования главнейших породообразующих минералов свидетельствуют о метасоматическом характере образования каолинита за счет щелочных полевых шпатов, плагиоклазов, диоктаэдрических и иногда триоктаэдрических слюд. Каолинизация этих минералов представляет собой метасоматическое образование поликристаллических псевдоморфоз замещения с одновременным разложением исходного минерала и кристаллизацией каолинита при сохранении общего первоначального объема протоминерала. Термин «псевдоморфоза» понимается здесь в широком смысле, принятом В. И. Вернадским [11], Е. К. Лазаренко [67], Д. П. Григорьевым [25] и соответствует представлению о псевдоморфозах как о минеральных телах, имеющих форму любых индивидов или агрегатов одного минерала, но сложенных индивидами и агрегатами другого.

Процесс метасоматического минералообразования по характеру соотношений между исходными минералами и продуктами их изменения может быть разделен на псевдоморфизацию и замещение с переотложением [25, 46]. При этом под псевдоморфизацией понимают топохимические реакции, приводящие к образованию твердых продуктов только непосредственно на месте реакции, которая происходит между веществом минерала и воздействующим реагентом [25]. Вследствие этого новообразования фиксируются лишь в пределах объема и формы минерала, подвергающегося псевдоморфизации.

Изучение псевдоморфоз позволяет с наибольшей наглядностью проследить механизм метасоматических реакций, происходящих при постоянном объеме (правило В. Линдгрена). Важно иметь в виду то, что при реакциях, сопровождающих замещение одного минерала другим, определяющим фактором являются массы реагентов и продуктов, а не их объемные соотношения. В процессе метасоматоза при стехиометрических реакциях может произойти уменьшение или увеличение объема вещества<sup>1</sup>. Поэтому «правило равных объемов» для псевдоморфоз, очевидно, не следует понимать буквально, применительно только к объемам твердых фаз без учета порового пространства [46, 82]. Это относится не только к отдельным псевдоморфозам, но и к сложенным ими преобразованным породам. Поэтому значительное увеличение пористости при каолинизации породообразующих минералов и, следовательно, кристаллических пород в целом не противоречит определению псевдоморфной природы новообразований, сформированных в пределах геометрического объема протоминералов. Действительно, при электронно-микроскопических фрактографических исследованиях псевдоморфоз каолинита по полевым шпатам фиксируется значительная пористость, обусловленная неупорядоченной неплотной укладкой составляющих кристалликов (фото 3, 9, 10, 44, 45). Аналогичное пористое пространство возникает при каолинизации триоктаэдрических слюд (биотита—флогопита), тогда как псевдоморфозы каолинита по диоктаэдрическому слюдам под электронным микроскопом выглядят более уплотненными. Возникновения неодинаковой пористости в пределах псевдоморфоз каолинита по различным породообразующим минералам и связанные с этим изменения количественных показателей некоторых физических свойств пород коры выветривания объясняются объемными эффектами, происходящими при метасоматическом замещении минералов в процессе выветривания. В табл. 10 приведены соответствующие данные, рассчитанные для элементарных реакций замещения каолинитом различных полевых шпатов и слюд на основе объемов формульных единиц минералов [46]. Объемное соотношение первичного и новообразованного минералов можно выразить:  $pV_{mk} = nV_{m_0} \pm \Delta V$ , где  $nV_{m_0}$  — объем  $n$  формульных единиц исходного минерала;  $pV_{mk}$  — объем  $p$  формульных единиц твердого продукта реакции, связанного с исходным минералом общими инертными компонентами, т. е. каолинита;  $\Delta V$  — объемный эффект, отрицательный, если объем продукта реакции меньше исходного объема протоминерала, или положительный при обратном соотношении. В свою очередь, объем формульной единицы минерала, необходимый для этого расчета, находится из уравнения

$$V_m = \frac{V_m^0}{Z_m^0},$$

<sup>1</sup> В последнем случае происходит замещение с переотложением [25].

где  $V_m^0$  — объем элементарной ячейки минерала;  $Z_m^0$  — число формульных единиц (молекул) в элементарной ячейке минерала  $m$ . Объем элементарной ячейки минералов (в  $\text{\AA}^3$ ) определяется по ее параметрам. Для триклинной сингонии он равен

$$V_m^0 = a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \gamma - \cos^2 \beta + 2 \cos \alpha \cdot \cos \gamma \cdot \cos \beta}.$$

Кроме того, объем формульной единицы минерала  $m$  можно определить, исходя из следующего соотношения:

Таблица 10

Объемные и весовые эффекты при метасоматическом замещении породообразующих минералов каолинитом (с использованием данных [46]).

Протоминерал	Каолинит	Кремнезем освобожденный	Объемный эффект. %	Весовой эффект. %
<b>Ортоклаз</b>	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + K_2O$			
Об. %	44,9	40,9	-55,1	—
Вес. %	45,3	43,2	—	-54,7
<b>Альбит</b>	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + Na_2O$			
Об. %	49,4	45,2	-50,6	—
Вес. %	49,0	45,9	—	-51,0
<b>Олигоклаз</b>	$0,8Na_2O \cdot 0,2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5,2SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 3,2SiO_2 + 0,8Na_2O + 0,2CaO$			
Об. %	59,2	36,2	-40,8	—
Вес. %	57,7	36,7	—	-42,3
<b>Лабрадор</b>	$Na_2O \cdot CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 + 4H_2O \rightarrow 2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + 4SiO_2 + Na_2O + CaO$			
Об. %	73,9	22,6	-26,1	—
Вес. %	70,9	27,9	—	-29,1
<b>Анортит</b>	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + CaO$			
Об. %	98,5	—	-1,5	—
Вес. %	92,8	—	—	-7,2
<b>Мусковит</b>	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O + 4H_2O \rightarrow 3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + K_2O$			
Об. %	104,6	—	+4,6	—
Вес. %	101,1	—	—	+1,1
<b>Биотит</b>	$K_2O + 6(Mg, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + 6(Mg, Fe)O + K_2O$			
Об. %	33,3	30,3	-66,7/51,4*	—
Вес. %	27,8	25,8	—	-72,2/-46,4*

\* При кристаллизации гетита на месте.

$$V_m = \frac{V_m^0}{Z_m^0} = \frac{Mm \cdot 1,66}{\gamma' m},$$

где  $Mm$  — молекулярный вес минерала  $m$ ,  $\gamma'm$  — рентгеновская плотность минерала  $m$  [46].

В использованных идеализированных уравнениях, естественно, учитывается постулат инертности глинозема, и формулы замещения рассматриваются лишь как идеальные соотношения твердых фаз, а не как точная запись более сложных метасоматических реакций, протекавших в природе. Как видно из табл. 10, во всех рассматриваемых случаях замещения объемный эффект отрицательный, т. е. объем каолинита меньше объема протоминерала, что и ведет к образованию порового пространства, компенсирующего эту разницу. Это различие в пористости определяется главным образом химическим составом протоминералов, что, в частности, для плагиоклазов приобретает форму функциональной зависимости, т. е. она уменьшается с увеличением их основности, и наоборот. В каолинизированных кислых породах УЩ при замещениях минералов расчетная разница в объемах или величина порового пространства составляет (%): для породообразующего плагиоклаза типа альбит — олигоклаз или олигоклаз — 42,3; для ортоклаза — 54,7; для биотита при выносе всего железа — 66,7 и при кристаллизации окислов железа в пределах псевдоморфозы — 51,4. В то же время при каолинизации мусковита объем вторичного продукта на 4,6% больше, чем объем протоминерала. Этим объясняется «мягкость» и «рыхлость» каолинированных псевдоморфоз по полевым шпатам и сохранность в коре выветривания чешуйчатых псевдомонокристалльных псевдоморфоз каолинита по мусковиту, имеющих повышенную плотность и монолитность. Несовпадение величин фактических весовых и объемных эффектов, измеренных экспериментально, с расчетными для конкретных примеров метасоматического замещения минералов каолинитом следует рассматривать как косвенный признак либо усадки и уплотнения псевдоморфозы, либо выноса инертного компонента, т. е. алюминия, в зависимости от характера отклонения. Естественно, что в тех редких случаях, когда происходят одновременно оба явления, однозначный вывод невозможен без привлечения дополнительной информации.

Очевидно, сказанное в равной степени относится и к различным породам коры выветривания, сложенным псевдоморфозами каолинита и в большей или меньшей мере остаточными и акцессорными минералами. В этой связи следует отметить некоторые физические свойства пород каолиновой коры выветривания на основных типах исходных кристаллических пород УЩ. Исследованиями установлено, что вдоль профиля выветривания объемный вес пород последовательно уменьшается от 2,61—3,1 (в зависимости от петрографической разновидности) до 1,5—1,7 г/см<sup>3</sup>, т. е. уменьшение объемного веса исходных пород при каолиновом выветривании достигает 40—50% от его первоначального значения [55]. Это обусловлено увели-

чением пористости пород, связанной со значениями объемного (плотности —  $dV$ , г/см<sup>3</sup>) и удельного веса (минералогической плотности —  $\sigma$ , г/см<sup>3</sup>) породы соотношением  $\Pi = 100 \left(1 - \frac{dV}{\sigma}\right) \%$ . Поскольку удельный вес пород кислого состава, а также существенно плагиоклазовых основных пород (анортозитов) при их выветривании практически не изменяется, так как исходные и конечные продукты, а также преобладающий остаточный минерал—кварц имеют близкие удельные веса (микроклин 2,56—2,63; плагиоклазы 2,62—2,70; биотит — 2,7—3,3; мусковит — 2,77—2,88; каолинит — 2,61—2,68; кварц — 2,65 г/см<sup>3</sup>), то величина объемного веса породы и пористости связаны простой, почти функциональной зависимостью.

В табл. 11 приведены значения объемных весов и рассчитанной по ним пористости для исходных и конечных пород типичных профилей выветривания УЩ. Зная количественный минеральный состав исходной породы, теоретические объемные эффекты или весовые соотношения каолинита и протоминералов, имеющие место при каолинизации, можно рассчитать суммарный объемный эффект или поровое пространство, которое должно быть в полностью каолинизированной эпигенетически неизменной породе верхней зоны профиля выветривания. Последняя взята здесь для упрощения, поскольку породы других зон профиля, характеризующиеся неполной, промежуточной стадией выветривания, имеют физические свойства, приближающиеся к исходным или конечным продуктам в зависимости от состава. При сопоставлении теоретических объемных эффектов с реальной пористостью полностью каолинизированных пород или точнее с приростом пористости по сравнению с соответствующими протопородами отмечается их соответствие для всех каолинов профилей выветривания кислых пород и биотит-плагиоклазовых гнейсов. Это свидетельствует о полной псевдоморфизации замещения порообразующих алюмосиликатов с фиксацией всего алюминия и о том, что минеральный состав и физические свойства пород исследованных профилей выветривания не претерпели заметных эпигенетических изменений.

Несколько иначе обстоит дело с объемными эффектами каолинизации анхимономинеральных основных пород (анортозитов). Здесь реальный объемный эффект существенно превышает (примерно в 0,3 раза) теоретический. Это может быть вызвано либо некоторым увеличением пористости сверх той, что обусловлена разницей объемов протоминерала и новообразования, т. е. разрыхлением породы с увеличением ее общего объема по сравнению с первоначальным, либо выносом алюминия. Первое маловероятно, так как нет реальной причины для возникновения такого эффекта, а, кроме того, общий объем пород (анортозитов Коростенского плутона) при каолинизации почти не меняется (содержание Ti, пересчитанное на абсолютные массы в г/см<sup>3</sup>, практически строго постоянно по разрезу) [55]. Следовательно, реальный объемный эффект каолинизации обусловлен, некоторым выносом глинозема (до 10%).

## Реальные и теоретические объемные эффекты при каолинизации кристаллических пород

Порода	Минеральный состав, %	$dV_{\text{ср}}, \text{ г/см}^3$	Средняя пористость, %	Увеличение пористости, %	Теоретический объемный эффект, %
Гранит аплито-пегматитовидный	Кв—15, Орт—50, Пл—30, Би—5	2,64	2,2		
Каолин	Каол—85, Кв—15	1,52	42,8	40,6	—41,2
Гранит коростенский	Кв—25, Пл—38, Орт—34, Би—1, Му—1	2,66	1,7		
Каолин	Каол—75, Кв—25	1,61	38,5	36,8	—36,6
Гранит житомирский	Кв—35, Пл—30, Орт—30, Би—5	2,52	4,6		
Каолин	Каол—65, Кв—35	1,57	40,5	35,9	—36,3
Гранит чудново-бердичевский	Кв—15, Пл—50, Орт—20, Би—15	2,76	1,9		
Каолин	Каол—85, Кв—15	1,50	43,7	41,8	—39,6
Гнейс биотит-плагиоклазовый	Кв—10, Пл—60, Би—30	2,83	2,6		
Каолин	Каол—90, Кв—10	1,55	42,5	39,9	—38,2
Лабрадорит	Пи—95, Орт—5	2,62	6,7		
Каолин	Каол—100	1,50	44,2	37,5	—27,2
Габбро-анортозит	Пл—90, Амф—5, Би—5	2,74	4,7		
Каолин	Каол—100	1,52	44,3	39,6	—30,1

Исследование каолинизации основных породообразующих минералов свидетельствует о формировании в каолиновой коре выветривания главным образом синхронных псевдоморфоз замещения в результате метасоматического минералообразования. Именно господству этого процесса породы коры выветривания обязаны своим наиболее примечательным и характерным признаком — унаследованностью структурных особенностей исходных, материнских пород.

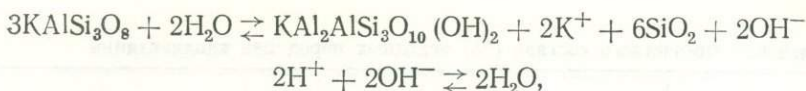
Каолинизация представляет собой единство двух противоположных по характеру, но взаимосвязанных процессов — деструкции протоминералов и синтеза каолинита. Поэтому физико-химические условия или факторы, обеспечивающие их прогрессивную реализацию, и являются условиями развития этого комплексного процесса.

Разложение первичных минералов, по существу, является гидролизом и реакцией замещения ионов. Роль водородного иона и реакции гидролиза в разложении и преобразовании силикатных минералов была замечена и оценена многими исследователями химического выветривания и почвообразования [1, 16, 18, 19, 50, 186, 193]. В общем случае под гидролизом понимается реакция разложения с водой, при которой  $H^+$  или  $OH^-$  избирательно потребляются, вызывая изменение отношения концентраций водородных и гидроксильных ионов. В более частном случае гидролиз — это реакция силикатных минералов с чистой водой или водными растворами, в которых потребляются и фиксируются ионы  $H^+$  и уменьшается, таким образом, отношение  $H^+/OH^-$ . При гидролизе силикатных минералов в раствор должно перейти количество катиона, химически эквивалентное потребленному  $H^+$ . Гидролиз имеет решающее значение для процесса каолинизации кристаллических пород, представленных главным образом полевыми шпатами и слюдами.

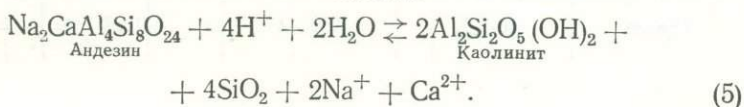
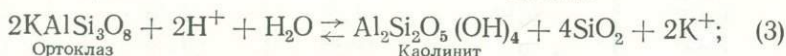
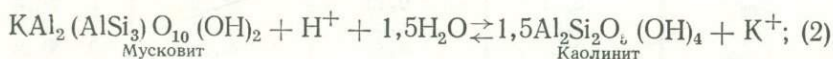
Гидролиз первичных минералов можно суммарно выразить следующей схематической реакцией:  $MeAl$ -силикаты +  $HOH \rightleftharpoons Me^{n+} + OH^- + Al^{3+} + Al(OH)_x^y + Al(OH)_3 + AlO_2^- + Fe^{2+,3+} + Fe(OH)_3 + H_2SiO_4 + SiO_a^{b-} + MeSi^+$ -комплекс +  $H(Me)$   $Al$ -силикаты (глинистые минералы и цеолиты) [221].

Вполне понятно, что в природе процессы выветривания редко протекают в химически четко определенных системах. Разложение и синтез — это взаимосвязанные процессы без какой-либо резкой границы, а исходный материал, как и конечный продукт, являются крайне гетерогенными. Поэтому схематические формулы, используемые для представления глинистых и других сложных минералов лишь аппроксимируют действительный состав реагентов. Это должно учитываться при написании и чтении стехиометрически сбалансированных реакций, которые нередко необходимы не только для демонстрации возможных простых форм протекающих реакций, но и для различных физико-химических расчетов.

С этих позиций реакция между силикатными минералами и водным раствором, содержащим кислотный компонент, по-видимому, лучше всего иллюстрируется как сумма двух химических уравнений, например:



Как видно из приведенных уравнений, при течении реакции вправо идет потребление водородных ионов и освобождение эквивалентного количества калия. Принципиально аналогичные явления отмечаются при гидролизе и каолинизации различных полевых шпатов, слюд и стадийных глинистых минералов. В идеальном случае реакции гидролиза первичных минералов и образования вторичных можно представить в следующем виде:



Этот тип процесса можно назвать фиксацией водорода при водородном метасоматозе по аналогии с калиевым или кальциевым метасоматозом. Такое определение следует не только из рассмотрения возможно идеализированных, но типичных реакций замещения. Приведенный в настоящей главе материал, как и весь известный богатый опыт исследования вещественного состава кор выветривания кристаллических пород, свидетельствует о метасоматическом характере аргиллизации вообще и каолинизации в частности. Значительное количество водородных ионов привносится в процессе выветривания при каолинообразовании, что устанавливается при сравнении данных пересчетов химических анализов преобразованных и свежих пород (табл. 12, 13) и по уравнениям химических реакций. Так, отношение грамм-эквивалентов привнесенных и зафиксированных ионов  $\text{H}^+$  к сумме химических эквивалентов катионов натрия и кальция для уравнения (5) равно двум. Расчет баланса вещества при выветривании показывает, что при общей для основных петрогенных катионов тенденции к выносу непременно происходит привнос и фиксация водорода. Сущность этого процесса не только соответствует общему современному понятию метасоматоза, сформулированному Д. С. Коржинским как «всякое замещение горной породы с изменением химического состава, при котором растворение старых минералов и отложение новых происходит почти одновременно, так что в течение процесса замещения порода все время сохраняет твердое состояние» [56]. Она также характеризу-

Изменение химического состава (%) исходных пород при каолинизации

Компонент	Гранит чудново-бердичевский	Каолин по граниту чудново-бердичевскому	Гнейс биотит-плагиоклазовый	Каолин по гнейсу биотит-плагиоклазовому
SiO <sub>2</sub>	67,84	62,04	70,26	69,15
TiO <sub>2</sub>	0,61	0,45	0,4	0,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,03	23,54	14,25	20,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	2,00	1,49	0,83
FeO	2,87	0,53	2,61	0,15
MnO	0,07	0,05	0,06	Следы
MgO	1,72	0,05	1,48	0,24
CaO	1,51	0,26	1,82	0,42
Na <sub>2</sub> O	3,01	0,13	3,73	0,56
K <sub>2</sub> O	3,64	1,32	2,68	0,31
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2	0,08	0,12	0,03
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	1,15	0,02	0,049
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	8,54	1,35	7,04
CO <sub>2</sub>	0,88	0,74	Нет	0,14
SO <sub>3</sub>	0,38	0,08	Не обн.	Не обн.
Сумма	100,07	100,44	100,27	100,01

ется основными постулатами теории метасоматических процессов, а именно:

1. Метасоматоз происходит под воздействием просачивающихся или диффундирующих растворов; он осуществляется путем одновременного растворения и осаждения вещества без нарушения сплошности пород.

2. Объем породы в ходе метасоматического замещения остается постоянным.

3. Метасоматическая порода и поровый раствор в пределах каждого элементарного объема представляют собой термодинамическую равновесную систему.

4. Объемный, вещественный и энергетический эффекты метасоматического замещения определяются составом исходной породы и общим химизмом процесса, но не зависят от путей и способов преобразования [46].

Хорошо известна исключительная роль водорода как агента многих метасоматических процессов и как неперменного компонента ряда метасоматитов. Однако в метасоматическом процессе каолинизации при выветривании, где водород является единственным привносимым компонентом, его определяющая роль на всех этапах настолько очевидна и рафинирована, что есть все основания назвать этот процесс водородным метасоматозом.

В последние годы экспериментально показана роль водородного иона в разложении породообразующих минералов и образовании

Таблица 12

Анортозит	Каолин по анортозиту	Амфиболит	Каолин по амфиболиту	Гранит житомирский	Каолин по граниту житомирскому
46,21	39,3	53,75	51,16	65,56	55,29
0,67	2,87	1,67	2,20	0,063	0,038
21,92	35,97	12,71	28,89	18,11	31,54
1,55	1,53	5,28	13,26	2,51	0,15
9,50	5,32	0,9	18,90	1,15	0,29
0,11	0,03	0,04	0,204	0,25	0,032
0,57	0,43	5,19	0,32	1,17	0,47
7,61	0,42	8,7	0,02	3,64	0,28
4,00	0,55	2,4	0,13	4,90	0,03
0,88	0,22	0,49	0,13	1,16	0,93
0,17	0,03	—	—	0,22	—
0,15	0,79	—	—	0,42	0,92
2,79	12,18	0,61	10,92	0,70	9,43
3,17	0,17	—	—	0,20	0,27
0,23	0,11	—	—	—	—
99,53	99,92	100,3	100,11	100,05	99,67

вторичных минералов [207—209, 226 и др.]. Если в результате проводившихся ранее исследований по синтезу глинистых минералов, носивших эмпирический характер, и была показана возможность и относительная легкость трансформации полевых шпатов в глинистые минералы, то все же не были объяснены все факторы, которые обуславливают подобные превращения в направлении того или иного глинистого минерала в природе и в лаборатории. Р. Гаррелс, Дж. Хемли и другие впервые получили для этой довольно неясной области точные в физико-химическом выражении данные при изучении относительно простых химических систем [193, 207, 209]. Химическое выветривание с этих позиций представляет собой серию простых химических реакций, подчиняющихся законам химического равновесия (реакции 1—5), к которым может быть применен закон действующих масс. В результате экспериментального исследования зависимости соотношения фаз в системе  $\text{Na}_2\text{O}$  (или  $\text{K}_2\text{O}$ ) —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{SiO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  от температуры и соотношения активностей водородного и щелочного катионов Дж. Хемли и сотрудниками были построены диаграммы, определяющие области устойчивости каждого минерального вида в системе в зависимости от этих переменных.

Термодинамические модели равновесия фаз в аналогичной системе, составленные для нормальных значений температуры и давления [15, 49], в принципе, подтверждают и в известной мере уточняют те выводы, которые можно было сделать на основании ди-

Привнос—вынос элементов при каолинизации кристаллических пород

Компонент	Гранит чудновобердичевский	Каолин по граниту чудновобердичевскому	Привнос—вынос (абсолютная разность в объеме 10000 Å <sup>3</sup> )	Гнейс биотит-плагиоклазовый	Каолин по гнейсу биотит-плагиоклазовому	Привнос—вынос (абсолютная разность в объеме 10000 Å <sup>3</sup> )	Анортозит
Si <sup>4+</sup>	184,6	96,4	-88,2	181,02	122	-59,02	129,7
Ti <sup>4+</sup>	1,23	0,53	-0,7	0,78	0,8	+0,02	1,4
Al <sup>3+</sup>	51,1	43,1	-8,0	43,3	41,8	-1,5	72,5
Fe <sup>3+</sup>	—	2,34	+2,34	2,86	1,2	-1,66	3,27
Fe <sup>2+</sup>	6,5	1,04	-5,46	5,6	0,2	-5,4	22,3
Mn <sup>2+</sup>	0,16	0,06	-0,1	0,13	—	-0,13	0,26
Mg <sup>2+</sup>	6,94	0,12	-6,82	5,68	0,63	-5,05	2,4
Ca <sup>2+</sup>	4,38	0,43	-3,95	5,02	0,84	-4,18	22,9
Na <sup>+</sup>	16,27	0,4	-15,87	18,63	1,9	-16,73	21,8
K <sup>+</sup>	12,56	0,36	-12,2	8,8	0,69	-8,11	3,15
H <sup>+</sup>	—	88,8	+88,8	23,195	82,84	+56,64	52,2
C <sup>4+</sup>	3,25	2,33	-0,92	—	0,24	+0,24	12,15
S <sup>6+</sup>	0,63	0,09	-0,53	—	—	—	0,48
P <sup>5+</sup>	0,48	0,105	-0,37	0,26	0,05	-0,21	0,4
O <sup>2-</sup>	506,65	313,59	-193,06	471,28	355,5	-115,78	469,44
Σ <sup>+</sup>			+91,4			+56,68	
Σ <sup>-</sup>			-336,08			-217,77	
Σ			-245,94			161,09	

аграмм Дж. Хемли [207, 209]. Они находятся в удовлетворительном согласии с результатами экспериментальных работ и данными изучения природных образований.

С точки зрения строения профилей выветривания существенно полевошпатовых пород направление увеличения отношения активностей щелочного катиона и водорода соответствует смене теоретически возможных зон от наиболее измененной верхней (зоны полной каолинизации) к свежим породам. Согласно построенным диаграммам равновесия фаз для образования слюд по полевым шпатам при нормальных *PT*-условиях, свойственных коре выветривания, необходимо довольно высокое отношение активностей K<sup>+</sup> или Na<sup>+</sup> и H<sup>+</sup>, что мало вероятно в обстановке выщелачивания, так как в большинстве случаев происходит интенсивное удаление растворимого материала. При таких условиях алюмосиликатные минералы превращаются целиком в каолинит, что типично для кор выветривания кристаллических пород Украинского щита, особенно пород кислого ряда. Как следует из диаграмм, образование каолинита возможно в сравнительно широком интервале значений рН, отно-

Таблица 13

Каолин по аноктозиту	Привнос—вынос (абсолютная разность в объеме 10000 Å <sup>3</sup> )	Амфиболит	Каолин по амфиболиту	Привнос—вынос (абсолютная разность в объеме 10000 Å <sup>3</sup> )	Гранит житомирский	Каолин по граниту житомирскому	Привнос—вынос (абсолютная разность в объеме 10000 Å <sup>3</sup> )
65,3	-64,4	161,66	87,14	-74,52	159,72	84,8	-74,91
3,4	+2	3,78	1,82	-1,96	0,17	0,43	+0,26
65,8	-6,7	45,05	58,03	+12,98	52,02	57,34	+5,32
2,1	-1,17	13,26	6,77	-6,49	4,6	0,17	-4,43
6,9	-15,4	18,9	1,3	-17,6	2,34	0,37	-1,97
0,04	-0,22	0,2	0,06	-0,14	0,52	0,04	-0,48
0,97	-1,41	23,3	0,9	-22,4	4,25	1,07	-3,18
0,7	-22,2	27,8	0,04	-27,76	9,5	0,46	-9,04
1,66	-20,14	14	0,44	-13,56	23,15	0,18	-22,97
0,44	-2,71	1,9	0,28	-1,62	3,42	1,84	-1,58
126,2	+74	12,2	122,5	+110,3	11,38	91,45	+80,07
0,36	-11,79	—	—	—	0,67	0,57	-0,1
0,13	-0,35	—	—	—	—	—	—
0,04	-0,36	—	—	—	0,05	—	-0,05
321,95	-147,49	502,41	339,06	-163,35	441,6	335,3	-106,3
	+76			+123,28			+85,65
	-294,34			-329,40			-224,74
	218,34			206,12			139,09

шении интенсивностей щелочного и водородного катионов, интенсивностей кремнезема, которые, очевидно, отвечают более и менее благоприятным условиям для его формирования. Возможные отклонения значений активности этих элементов от оптимальных, характерных для образования хорошо окристаллизованного каолинита, в пределах его поля устойчивости не будут запрещающими для возникновения этого минерала. Однако они не могут не отразиться на структурных и кристалломорфологических особенностях каолинита — продукта метасоматического замещения породообразующих минералов кристаллических пород.

Роль pH в формировании определенных глинистых минералов неоднократно отмечалась при изучении природных закономерностей [1, 21, 50, 122, 136, 236 и др.] и в экспериментальных работах по синтезу глинистых минералов [226, 227, 242, 258 и др.].

Подавляющее большинство данных свидетельствует о том, что благоприятными для формирования каолинита являются кислые значения pH.

Определенное влияние концентрации кремния сказывается не только на устойчивости той или иной фазы, как это следует из термодинамических диаграмм, но и на формировании каолинита или же другого продукта синтеза в лабораторных условиях [224, 226, 227, 258, 280, 289]. Р. Волласт определяет концентрацию кремнезема в 5 мг/л во внешнем растворе при разложении калишпата как граничную, ниже которой образуется гиббсит, а выше — неизбежно каолинит [289]. Однако верхний предел концентрации кремнезема также важен для образования последнего: должны существовать условия слабого перенасыщения по отношению к каолиниту с тем, чтобы не достигнуть пересыщения по отношению к другим минералам, например трехслойного типа [224, 280].

В результате экспериментальных работ установлено, что при прочих равных условиях каолинит не образуется в системе при наличии солей или катионов, не входящих в его состав [270]. Это подтверждается как термодинамическими моделями, так и природными объектами [76].

При современном уровне знаний об условиях образования каолинита в природе и в лаборатории дальнейшее уточнение условий каолинообразования, очевидно, следует искать в раскрытии механизма формирования этого минерала и тех факторов, которые обеспечивают его реализацию в природе. Изложенная в следующем разделе схема механизма образования каолинита, применимая и к другим глинистым минералам, соответствует имеющимся сведениям об условиях природного и искусственного образования этого минерала. По этой схеме осуществление процесса каолинизации реализуется при относительно повышенной концентрации водородных ионов, необходимой для гидролиза и деструкции исходной структуры с образованием комплексных алюмокремниевых гидроксिलированных ионов или мономеров, полимеризующихся в каолинитовую структуру. Именно в этом состоит сущность процесса каолинизации — водородного метасоматоза, объединяющего разрушение структуры протоминерала и синтез каолинитовой с неизменным участием и фиксацией водорода.

#### МЕХАНИЗМ КАОЛИНИЗАЦИИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

В настоящее время далеко не все детали процесса каолинизации алюмосиликатов достаточно ясны. В частности, механизм и способ образования кристаллов каолинита в онтогеническом и кристаллохимическом аспектах нуждаются в дальнейшей расшифровке, для чего следует привлекать максимум информации, получаемой при детальном исследовании природных объектов. Остается невыясненным, до какой степени идет разложение исходной полевошпатовой структуры в результате гидролиза и выщелачивания. Иными словами, достоверно неизвестно, кристаллизуется ли каолинит из истинных или коллоидных растворов [167, 170, 171, 195,

196, 235, 289], формируется ли его структура из мономерных окислов и гидроокислов или отдельных полимерных цепочек — преобразованных элементов исходной структуры или является продуктом преобразования в твердой фазе путем диффузионного изменения структурных позиций отдельными катионами с переориентацией основных структурных полиэдров [64, 65]. Несомненно, это, в свою очередь, не может не определить способа формирования и условий роста кристаллических индивидов каолинита, а также их пространственного соотношения с протоминералом. Поэтому результаты электронно-микроскопического исследования главнейших породообразующих минералов и онтогении каолинита на различных стадиях гипергенной каолинизации представляют определенный интерес для выявления деталей и расшифровки механизма этого процесса. Они свидетельствуют о том, что каолинит образуется непосредственно по упомянутым исходным минералам без промежуточной или переходной стадии с постепенным замещением и при эпитактическом взаимодействии на самых первых стадиях каолинизации. Кроме того, вращение индивидов новообразования, своего рода метакристаллов, в тело протоминерала происходит без каких-либо признаков предварительного полного или частичного его растворения с последующей кристаллизацией каолинита. Другими словами, образуются типичные синхронные метасоматические псевдоморфозы замещения.

Возникновение этого и других типов псевдоморфоз определяется, естественно, с одной стороны, физико-химическими условиями минералообразующего процесса, а с другой — механизмом процесса замещения. Метасоматические реакции замещения, обусловившие образование псевдоморфоз каолинита, подобно другим однотипным топохимическим явлениям [37], слагаются из нескольких ступеней: транспорт реагентов и продуктов реакции к месту реакции и от него; сорбция — десорбция ионов поверхностными слоями протофазы; разрыв связей в структуре протофазы и образование новых; диффузия ионов в структуре. Поскольку в процессе псевдоморфизации этого типа происходит обмен компонентами между исходным веществом и раствором, то, по-видимому, наиболее характерными чертами реакций, лежащих в его основе, являются вид транспорта компонентов раствором к фронту замещения и от него, а также степень разрыва структурных связей или диссоциации протофазы и ее растворения.

Целенаправленные исследования природных продуктов метасоматического роста при эндогенной минерализации [5, 6, 36, 83] наряду с данными экспериментальной кристаллографии [130] свидетельствуют о том, что метакристаллы могут разрастаться в твердой среде либо с помощью окружающих тонких пленок метасоматирующего раствора, либо путем диффузии ионов и атомов через кристаллическую структуру раннего минерала. Большинство исследователей считают, что именно первый способ наиболее распространен в природе. По всей вероятности, это следует отнести и к

метакристаллам каолинита, образующегося при экзогенной минерализации за счет породообразующих каркасных и слоистых алюмосиликатов. Однако большую роль здесь играют явления диффузии как в жидкой, так и твердой фазе (протоминерале). Формирование метакристаллов каолинита реализуется, очевидно, в процессе взаимодействия исходного кристалла, тончайшей пленки метасоматирующего раствора и поверхности кристаллизующего метакристалла, которую она обволакивает. В пленке, являющейся контактной средой между исходным и вторичным минералами, происходят процессы разложения первого, кристаллизация второго, а также диффузия отдельных химических компонентов из системы под влиянием градиентов концентрации. Предполагается, что обмен вещества в пределах этой пленки происходит главным образом диффузионным путем, так как вследствие ее малой толщины раствор в ней находится под действием сил капиллярности. Последние препятствуют свободному движению самого раствора, но не влияют на явления диффузии. При этом в пленке осуществляется динамическое равновесие между переходящими в раствор химическими компонентами, с одной стороны, и мобилизующимися в каолинит и удаляющимися из системы — с другой. Это и обуславливает единство противоположных явлений и поступательный характер процесса каолинизации, в котором разложение и синтез взаимосвязаны. Учитывая ограниченную растворимость кремнезема и особенно глинозема, которые связаны в алюмосиликатах в пределах значений рН, господствующих при выветривании [91, 171, 226], и, следовательно, весьма незначительную подвижность последнего, следует полагать, что кристаллизация каолинита является здесь одним из необходимых условий разложения исходного минерала и развития процесса выветривания при тех физико-химических и гидродинамических условиях, которые преобладали в области развития каолиновых кор выветривания. При отсутствии кристаллизации каолинита происходит насыщение системы, на поверхности кристалла образуется защитный слой и деструкция породообразующих алюмосиликатов, в частности полевых шпатов, практически приостанавливается. Таким образом, кристаллизация каолинита представляется не только как следствие метасоматического замещения исходных минералов, но и как предпосылка, — фактор развития этого типа выветривания. Реализация и развитие выветривания могут происходить без кристаллизации этого самого распространенного силиката алюминия, если создадутся необходимые условия для полного выноса кремнезема из системы с разрывом его прочного сочетания с глиноземом, что характерно для латеритного выветривания. Однако, судя по всем признакам, этот процесс принципиально отличается во всех аспектах от рассматриваемого метасоматического процесса каолинизации. Сказанное выше не только хорошо согласуется с данными минералогических исследований природных явлений каолинообразования на различных уровнях, начиная от молекулярного и кончая петрографо-минералогическим изучением многочисленных профи-

лей выветривания, но и с результатами экспериментальных работ по низкотемпературному гидrolитическому разложению полевых шпатов [289] и алюмосиликатных пород [91]. Так, при изучении перехода  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  из калишпата в буферные растворы, с рН — от 4 до 10, установлено, что диффузия  $\text{Al}^{3+}$  из структуры через остаточный слой прекращается, когда концентрация  $\text{Al}^{3+}$  во внешнем растворе достигает определенной небольшой величины при данном значении рН, соизмеримой с растворимостью  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Концентрация  $\text{Si}^{4+}$  стремится к максимуму при каждом значении рН, который, по мнению Р. Волласта [289], соответствует состоянию равновесия между диффузией кремния в раствор и устранением кремния из раствора реакцией с  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , образующей гидратированный силикат. Расчетные значения равновесия для такой реакции составят  $5 \text{ млн}^{-1} \text{ SiO}_2$ .

С позиций метасоматического характера образования каолинита при выветривании породообразующих алюмосиликатов и с точки зрения полученного материала о составе и строении каолиновой коры выветривания, представление о непреходящей коллоидной стадии формирования этого минерала не подтверждается.

Не исключая возможности образования в небольших масштабах коллоидных растворов и формирования из них аллофана, галлуазита и даже каолинита [110], трудно предположить определяющую, доминирующую их роль в процессе каолинизации. При минералогических исследованиях пород каолиновых кор выветривания с помощью чувствительных методов не обнаружено сколько-нибудь значительное развитие коллоидных продуктов. Вообще метасоматическое образование метакристаллов каолинита и непреходящая псевдоморфизация протоминералов с участием коллоидных растворов вряд ли возможны. Наконец, трудно допустить наличие каких-либо постоянно действующих факторов, которые бы регулировали строгое стехиометрическое соотношение кремнезема и глинозема в коллоидных растворах, необходимое для образования каолинита при выветривании огромных масс алюмосиликатов довольно различного состава.

Представление о формировании кристаллов каолинита из несколько преобразованных фрагментов структуры полевого шпата, с точки зрения проведенных минералогических исследований, не лишено основания. Оно подтверждается структурно-генетической связью каолинита с полевыми шпатами в коре выветривания, выражающейся в постоянной пространственной приуроченности синтеза каолинита к контакту с полевошпатовой структурой.

В настоящее время еще трудно однозначно расшифровать на атомарном уровне все детали механизма формирования структуры каолинита или других глинистых минералов, образующихся за счет исходных каркасных и слоистых алюмосиликатов при выветривании. Несомненно, что критериями выбора или приемлемости той или иной модели этого механизма должно быть не только ее соответствие основным положениям физико-химической кристалло-

графии, кристаллохимии и классической химии, но и то, насколько полно и убедительно предлагаемая гипотеза отвечает на многие вопросы, связанные с особенностями формирующихся структур, условиями природного и экспериментального минералообразования, метасоматической сущностью процесса каолинизации и обусловленной ею широкой и постоянной псевдоморфизацией. Конкретизируя, можно сформулировать некоторые из этих вопросов:

1. Чем объяснить, помимо общих соображений о возможной энергетической выгодности и устойчивости в зоне гипергенеза, формирование при выветривании структур именно слоистого типа?

2. Что обуславливает формирование октаэдрических слоев структуры каолинита из дискретных алюмоокислородных тетраэдров исходных полевых шпатов?

3. Если предположить раздельное формирование октаэдрических и тетраэдрических слоев, то что обуславливает фиксацию кремнекислородного слоя только с одной стороны симметричного октаэдрического слоя в каолининовой структуре и что регулирует строго закономерное, ритмичное чередование этих слоев?

4. В чем кроются многочисленные неудачи синтеза каолинита при нормальных *PT*-условиях?

5. Если при выветривании алюмосиликатов происходят твердофазовые превращения фрагментов исходных структур, состоящих из кремне- и алюмоокислородных тетраэдров, то в чем состоит различие механизмов деструкции и синтеза при каолинизации и латеритизации?

6. Почему породы кислого ряда, особенно содержащие крупнозернистый кварц, обычно не подвержены латеритизации?

7. Почему парагенез каолинит — бемит (гидраргиллит) обычно не встречается в каолининовой коре выветривания кислых пород, а только в переходной части от каолининовой к латеритной зоне (полного разложения) в отдельных профилях выветривания основных пород?

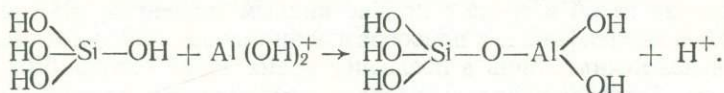
8. Если образование каолинита идет из ионных растворов после полного растворения протоминералов, то почему в каолининовой коре выветривания непременно образуются псевдоморфозы и не наблюдается перестроение  $Al^{3+}$  или силиката алюминия?

9. Что обеспечивает стабильность каолинизации пород огромных масс различного минерального и химического составов, строгую каолининовую стехиометрию ведущих петрогенных химических компонентов?

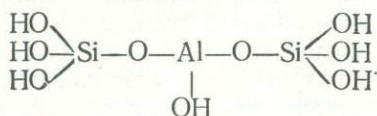
В то же время очевидно, что удовлетворительная гипотеза механизма каолинизации на атомарном уровне не только должна объяснить различные явления гипергенного минералообразования, но и основываться на вполне однозначных экспериментальных данных. Поэтому целесообразно напомнить здесь результаты основных опубликованных работ по синтезу каолинита. В гидротермальных условиях на основе природных алюмосиликатов синтез каолинита осуществляется легко [226, 280]. То же самое можно сказать в от-

ношении гидротермального синтеза в автоклаве на основе алюмокремниевых гелей [242 и др.]. При синтезе каолинита в нормальных *PT*-условиях по многочисленным опытам получены отрицательные результаты. Дело в том, что если многочисленные эксперименты по синтезу других глинистых минералов при этих условиях на основе гелей [165, 274] и разбавленных растворов [166, 167, 205, 206] увенчались успехом, то алюминиевая разность, в частности каолинит, достоверно синтезирована не была. Правда, К. Де Кимп и М. Гастюш [174], Г. Бриндли и К. Де Кимп [161] сообщили о получении ими предполагаемых кристаллов каолинита при старении алюмокремниевых гелей в среде с крайне кислым значением  $pH$ , но достоверная идентификация новообразования из-за малого количества была невозможна. Лишь в последнее время такой синтез был осуществлен благодаря использованию комплексного гидратированного иона алюминия, в котором последний имеет шестерную координацию [176, 229, 270, 271]. Это обстоятельство наряду с анализом условий синтеза глинистых минералов с другими катионами свидетельствует о том, что трудности синтеза каолинита связаны с особыми свойствами и поведением  $Al^{3+}$ , имеющего в истинных и коллоидных растворах предпочтительно четверную координацию. Действительно, если рассмотреть работы по синтезу, осуществленные Энен, Кайер и их сотрудниками, то можно констатировать, что эти исследователи получили почти все глинистые минералы с ионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ , за исключением чисто алюминиевой разности вследствие различного поведения  $Al^{3+}$  и других ионов, имеющих в растворах октаэдрическое окружение. Если сопоставить перечисленные катионы по их ионным радиусам, то видно, что ионы, относительно легко образующие октаэдрические слои, имеют ионные радиусы  $R_i \geq 0,62 \text{ \AA}$  ( $Ga^{3+}$ ), а  $Al^{3+}$  — значительно меньшие  $R_i = 0,50 \text{ \AA}$ . Известно, что создание той или иной координационной ситуации определяется отношением ионных радиусов катиона и кислорода: при отношении 0,225—0,414 координационное число равно 4, при отношении 0,414—0,645 равно 6 [157]. Отношение ионных радиусов  $Al^{3+}$  и кислорода находится почти на границе двух указанных пределов, поэтому алюминий может быть одинаково хорошо представлен как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении [167], что и отличает его от других катионов, использованных в синтезе глинистых минералов. Этим объясняются трудности синтеза каолинита, т. е. формирования алюмогидроксилкислородного октаэдрического слоя в растворе, где алюминий находится в тетраэдрической координации. Только использование особой формы алюминия в растворе в виде комплексного гидратированного катиона алюминия — основного типа  $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$  дало возможность Б. Сифферу и Р. Вэйу [271] синтезировать каолинит из раствора в нормальных *PT*-условиях. Их предшествующие эксперименты с насыщенными растворами мономолекулярного кремнезема  $Si(OH)_4$  и  $Al^{3+}$  или  $Al(OH)_4^-$  дали отрицательные результаты, поскольку алюминий в них имеет чет-

верную координацию. Образование глинистых минералов авторы рассматривают как нормальную химическую реакцию с образованием основной силикатной соли, причем благоприятными условиями для этого являются: 1) наличие мономолекулярного или слабополимеризованного раствора кремния; 2) раствор должен содержать катионы, способные образовывать основные соли; 3) значение pH раствора должно несколько превышать то, что соответствует осаждению гидроокисла Al (т. е. отвечать области существования основного иона). Реакция образования исходной единицы двухслойной структуры каолинита представляется следующим образом:



Аналогичным образом, но за счет катиона  $[\text{Al} (\text{OH})]^{++}$ , существующего при других значениях pH, представляется образование исходной единицы трехслойной структуры [270]:



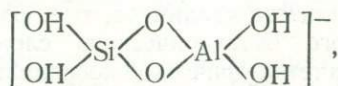
Нетрудно видеть, что эти элементы соответствуют постулированным С. Кайсер и С. Энен [167] ассоциациям ионов в основных типах структур глинистых минералов для понимания механизма их формирования, т. е.

структура типа 1 : 1 или Т. О. (O Si O R O H).

структура типа 2 : 1 или Т. О. Т. (O Si O R O Si O).

Полимеризация этих мономерных элементов путем конденсации OH-групп и удаления  $\text{H}_2\text{O}$  ведет к образованию элементарных слоев соответствующих глинистых минералов.

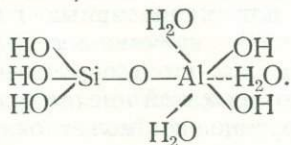
Чрезвычайно интересные и важные результаты, в частности, для рассматриваемой проблемы, были получены Ж. Педро при гидротермическом разложении алюмосиликатов [91]. Необычное поведение алюминия при разложении каркасного алюмосиликата в водной среде автор объясняет только высвобождением в раствор комплексного иона типа



который может быть растворим или псевдорстворим в соответствующих условиях так же, как чистый кремнезем  $\text{Si} (\text{OH})_4$ . Эти комплексные алюмосиликатные ионы сравнительно устойчивы в разбавленной среде и проявляют тенденцию к медленному распаду при повышении концентрации с высвобождением  $\text{Al}^{3+}$  [91]. Таким образом, и результаты экспериментальных работ Ж. Педро можно

считать убедительным доказательством того, что разложение исходных минералов при выветривании идет не только на отдельные или простые ионы, но и на их ассоциации — комплексные ионы, соответствующие мономерным элементам слоистой структуры.

Учитывая опубликованные данные экспериментальных работ по синтезу каолинита, химизму и кинетике разложения полевых шпатов в обновляющейся водной среде, а также основные положения химии неорганических полимерных веществ, можно постулировать следующую, в нашем понимании, наиболее вероятную схематическую модель образования каолинита в процессе выветривания алюмосиликатов (в частности, полевых шпатов). Известно, что гидролитическое воздействие воды в процессе гидролиза силикатов и алюмосиликатов происходит главным образом посредством водородных ионов, возникающих в результате диссоциации молекул воды и обуславливающих кислотные свойства среды. Водородные ионы  $H^+$  — протоны способствуют не только выходу в раствор крупных катионов каркасной структуры полевых шпатов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ). Легко диффундируя в структуру, они тесно ассоциируют с кислородом вершин кремне- и алюмокислородных тетраэдров с образованием ОН-групп путем создания прочной ковалентной связи. Это связано со способностью протонов внедряться в электронные оболочки атомов, имеющих свободные электронные пары. По-видимому, в первую очередь превращению в ОН-группы подвержены кислородные вершины тетраэдров, выходящие на поверхность и имеющие ненасыщенные связи [177]. Количество таких ненасыщенных тетраэдров составляет половину от всех поверхностных тетраэдров плоскости (100) и одну четверть — плоскости (010), из чего можно предположить, что спайная поверхность (100) полевого шпата относительно больше подвержена разложению. Кроме поверхностных тетраэдров, ненасыщенными оказываются и те, что освободились от связи с крупными катионами после удаления в раствор последних. Их соответствующие вершины так же переводятся в первую очередь в ОН-анионы. На последующих стадиях идет разрыв отдельных кислородных мостиков, связывающих катионы кремния, а также алюминия и кремния, что сопровождается гидратацией сегрегирующихся элементов структуры с образованием мономолекулярного кремнезема, обычного для природных его растворов и алюмокремнегидроксильных комплексных ионов, постулируемых Ж. Педро [91], или мономерных цепей типа:



Образование последних, т. е. сохранение связи между кремнием и алюминием, по-видимому, в значительной мере обусловлено очень большим химическим средством этих двух элементов, проявляю-

щимся в природных условиях и в экспериментах [195, 196]. Эти мономерные цепи сочетаются в двумерные листы-пакеты, представляющие элементарный слой структуры каолинита, в результате конденсационной полимеризации в водном растворе. Она сопровождается выделением воды, которая образуется при конденсации гидроксильных групп, связанных с кремнием, а также молекул воды, составляющих гидратную оболочку алюминия (рис. 24). При неполном уда-

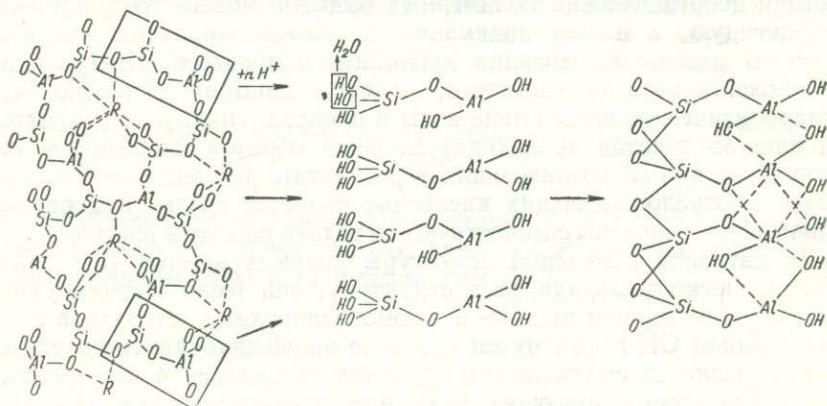


Рис. 24. Схема образования каолинита за счет полевого шпата.

лении последней, что, по-видимому, должно произойти в несколько отличных условиях среды, ориентированные молекулы воды, составляющие монослой, консервируются наложением последующего пакета с образованием гидратированного галлуазита. Очевидно, взаимная ориентация мономерных элементов и образованного ими каждого последующего слоя, формирующегося со стороны любой поверхности (кремнекислородной или алюмогидроксильной) первоначального слоя или кристаллита, будет определяться полярным взаимодействием с возникновением водородных связей.

Разумеется, в настоящее время невозможно выяснить и доказать все детали изложенной модели механизма формирования структуры каолинита, различные варианты которой могут быть в природе. Так, например, не исключена возможность формирования комплексных алюмокислородных анионов или мономеров уже из раствора в пределах пленочных или капиллярных растворов в результате реакции мономолекулярного кремния с комплексным анионом алюминия основного типа, как это воспроизведено в экспериментах [270, 271]. Не известно, на какой именно стадии алюминий приобретает шестерную координацию (может оказаться, что именно в результате полимеризации и обобщения анионного окружения с соседними одноименными катионами). Эти и, вероятно, некоторые другие моменты требуют уточнения, но оно вряд ли приведет к заметному изменению изложенной принципиальной схемы возможного

механизма образования структуры каолинита и аналогичным образом других слоистых глинистых минералов. Предлагаемая модель подтверждается тем, что выветривание силикатов и алюмосиликатов и формирование слоистых структур, представляющих собой главным образом комплексные полимеры, происходит при участии воды и в водной среде. Кроме того, эта модель дает возможность ответить на вопросы, связанные с гипергенным минералообразованием и, в частности, на вопросы, касающиеся образования именно слоистой структуры с ее спецификой, а также условий или предпосылок для создания алюминиевой разности слоистого силиката.

Что касается принципиального различия между процессами каолинизации и латеритизации, то с точки зрения изложенных представлений они обусловлены, прежде всего, образованием и наличием комплексного алюмоокислородного иона или мономера с последующей его полимеризацией в одних условиях (каолинизации) и отсутствием подобных ионов или их распадом на мономолекулярный кремнезем и гидрат глинозема — в других (латеритизации) с выносом первого и кристаллизацией второго. Такое принципиальное различие в сущности указанных процессов объясняет обычное отсутствие минералов свободного глинозема в каолиновой коре выветривания, за исключением относительно редких случаев наложения этих двух процессов в профилях выветривания основных пород.

В образовании каолинитовых слоев и кристаллов посредством полимеризации комплексных алюмосиликатных гидратных мономеров с предварительным выносом чуждых им катионов и удалением избыточного кремнезема следует видеть тот скрытый фактор регулирования и стабилизации каолинитовой стехиометрии основных химических компонентов, который действует при каолинизации силикатов и алюмосиликатов различного состава и огромных масс. Именно этим следует объяснить ту рафинацию химического состава вещества от основных и изоморфных катионов, свойственных протоминералам, в процессе кристаллизации каолинита и тот предельно низкий изоморфизм или практическое его отсутствие, которые характерны для этого минерала. По-видимому, по этим же причинам здесь не образуется изоморфный ряд каолинит — шамозит.

Ограниченная растворимость или псевдорастворимость, крайне затрудненная диффузия относительно крупных комплексов (мономеров) в пленочных и ультрамикropоровых растворах обуславливают их практическую неподвижность и, следовательно, неперенное образование синхронных псевдоморфоз замещения при каолинизации породообразующих алюмосиликатов.

Формирование каолинита путем полимеризации комплексного алюмокремниевого мономера, потенциально заложенного во всех каолинизирующихся алюмосиликатах, дает возможность рассматривать его, в известном смысле, в качестве «каолинового ядра», постулированного В. И. Вернадским [12] на основании геохимических и генетических закономерностей.

В свете изложенных материалов и соображений о масштабах развития процесса каолинизации в пределах УЩ, строении и распространенности профилей выветривания различных минералогических типов, метасоматической сущности процесса каолинизации, его механизме и условиях реализации представляется возможным несколько уточнить пространственное и генетическое соотношение продуктов каолинизации и латеритизации в корах выветривания, подчеркнуть индивидуальность и в большинстве случаев независимость соответствующих процессов.

В процессе каолинизации создается новый энергетически выгодный кристаллохимический вариант прежнего тесного сочетания алюминия и кремния, устойчивый в термодинамических и физикохимических условиях гипергенеза, сопровождающийся значительной рафинацией и гидратацией вещества.

Основное же содержание процесса латеритизации (аллитизации) состоит в распаде этого прочного сочетания с выносом кремния, что завершает полный гидролиз или конечную деградацию сложных поликомпонентных кристаллохимических комбинаций.

Если процесс каолинизации представляет собой водородный метасоматоз, в результате которого образуются псевдоморфозы превращения, и объединяет противоположные по характеру, но взаимосвязанные явления деструкции протоминералов и синтез каолинита, то процесс латеритизации — это процесс полного гидролитического разложения исходных алюмосиликатных минералов в открытой системе с выпадением остаточного, малоподвижного в данных условиях компонента и кристаллизацией гидроокислов алюминия. В последнем случае истинная псевдоморфизация (с сохранением объема протоминерала), подобная каолинитовой (автометаморфизация по отношению к алюминию), не может происходить без значительного привноса алюминия из-за огромного отрицательного объемного эффекта такого превращения. Поэтому отложения гидроокислов алюминия по трещинам или пустотам первичных алюмосиликатов, обычно аргиллизированных в большей или меньшей степени и отмеченных в литературе в качестве псевдоморфоз [79, 84, 85, 100, 101], следует рассматривать в этом смысле чисто условно, за исключением редких случаев образования почти полных гиббситовых псевдоморфоз замещения, образовавшихся, несомненно, с привносом глинозема [71].

Различен механизм образования продуктов каолинизации и латеритизации и в кристаллохимическом аспекте. Если структура каолинита образуется, на наш взгляд, путем полимеризации комплексных алюмокремнегидроксильных ионов, то гидроокислы алюминия кристаллизуются после сегрегации алюминия и кремния (распада комплексных ионов) в результате ионной поликонденсации гидроалюминатных комплексов [135].

Не вызывает сомнения то обстоятельство, что для реализации этих процессов требуются разные условия. Это и приводит к различным по характеру и отдельным в пространстве и (или) времени продуктам минералообразования природного выветривания. Эти условия известны в общих чертах с большей или меньшей достоверностью, достаточной, однако, для суждения об индивидуальности этих процессов в природе, возможном наложении при изменении условий, но не обязательной последовательности. Под условиями понимается совокупность физико-химических, петрографических, гидродинамических, структурно-геологических и климатических факторов, находящихся в причинно-следственной связи и обуславливающих гидролиз, деструкцию исходных минералов и появление новых, устойчивых в данной обстановке, но что принципиально важно, с сохранением сочетания кремния и алюминия и кристаллизацией каолинита или сегрегацией этих компонентов с образованием минералов свободного глинозема. Именно поэтому основным вопросом в проблеме латеритообразования (аллитизации) является вопрос об условиях разделения кремния и алюминия с выносом первого и накоплением в остаточной коре выветривания второго. Это разделение по некоторым объективным причинам часто неосуществимо или реализуется с трудом в небольших масштабах. Поэтому исследователи [64, 65, 101] не без основания считают каолинит конечным продуктом выветривания алюмосиликатных пород, а латеритообразование — явлением локального и глубоко специфического характера по сравнению с общими глобальными процессами выветривания [65].

Условия латеритообразования должны обеспечить предельно низкую концентрацию извлекающегося из структуры кремнезема на границе раздела среда — исходный минерал, т. е. высокий градиент его концентрации вместе с повышенной концентрацией водородных ионов. Последние необходимы для полного разъединения кремния и алюминия или же распада комплексных алюмокремниевых ионов, что возможно только в обстановке исключительно интенсивного водообмена в верхней зоне выветривания. Экспериментальные работы и термодинамические расчеты дают представление о порядке и даже величине концентрации кремнезема, допускающей образование минералов свободного глинозема. По данным Р. Волласта [289], концентрация кремнезема во внешнем растворе должна быть ниже 5 мг/л для появления возможности образования гиббсита вместо каолинита или других глинистых минералов. Согласно Л. Р. Гарднеру [190, 191], эта критическая величина должна быть ниже  $10^{-4.6}$  мол/л. По оценке Р. М. Гаррелса и Ч. Л. Крайста [15], а также Л. Хесса [210], концентрация кремнезема в  $1 \text{ млн}^{-1}$  соответствует равновесию между каолинитом и гиббситом, а максимальная устойчивость каолинита достигается в растворах, насыщенных по отношению к аморфному кремнезему. Эта концентрация насыщения составляет  $10^{-2.6}$  мол/л и численно может быть приравнена к активности кремнезема в разбавленных раство-

рах. Многочисленные анализы поверхностных и грунтовых вод (почвенных, речных, озерных, грунтовых, в том числе дренирующих кристаллические породы) показывают, что концентрация кремнезема обычно составляет  $10\text{--}40 \text{ млн}^{-1}$  [15, 172, 182, 210, 230]. Особенно показательны данные, полученные сотрудниками Геологической службы США, о составе низкоминерализованных вод, ассоциирующих с основными типами пород [172]. Пробы вод были отобраны в геологической обстановке, свидетельствующей об их принадлежности к атмосферным осадкам, модифицированным в результате первичного взаимодействия с породами, в которых они были обнаружены. Значения концентрации кремнезема и рН этих вод точно ложатся в поле устойчивости каолинита (рис. 25). Таким образом, совершенно очевидно, что каолинит устойчив по отношению к гиббситу почти во всех природных водах или, другими словами, он неустойчив и образуется гиббсит только при весьма низких значениях активности растворенного кремнезема. Такие низкие значения активности могут быть лишь в условиях очень интенсивного промывания выветривающейся породы дождевой водой и, видимо, только на первых стадиях контакта с этой породой и выше уровня грунтовых вод. Об этом свидетельствуют как состав вод, дренирующих латеритную кору выветривания Ямайки, которая сложена каолинитом и гиббситом [15], так и относительная легкость достижения концентраций кремнезема, неблагоприятных для образования гиббсита, за счет растворения алюмосиликатов, аморфного кремнезема и кварца [210]. Ниже уровня грунтовых вод, где движение поровых растворов крайне ограничено, перемещение вещества происходит главным образом диффузионным путем, соответствующие концентрации кремнезема достигаются особенно легко, и происходит кристаллизация каолинита или других глинистых минералов.

Для правильного толкования соотношения процессов каолинизации и латеритизации необходимо знать: могут ли образовываться минералы свободного глинозема при выветривании каолинита и если да, то в каких масштабах? Вполне определенный утвердительный ответ следует не только из термохимических расчетов и анализа диаграмм равновесия соответствующих систем [15, 190], но и из экспериментальных данных [65, 80, 251].

Ж. Педро и Ж. Берье [251], сохраняя интенсивный дренаж теплой воды в течение длительного времени, добились химического выветривания части каолинита с кристаллизацией бемита. Поэтому они полагают, что, несмотря на самую высокую устойчивость каолинита из всех компонентов биосферы, в некоторых обстановках в поверхностных условиях под действием климатических факторов он подвергался разложению и преобразованию в гидроокислы алюминия. Именно в некоторых особых специфических условиях, которые возникают, по-видимому, не часто. На необычность условий, в которых каолинит (преимущественно неупорядоченный) может быть разрушен, указывает Е. Г. Куковский [65]. По расчетам Л. Гардне-



ного формирования зон профиля выветривания, предполагающего, что вышележащая зона непременно проходит поэтапно геохимическую историю и эволюцию минерального состава всех нижележащих зон. Тогда зона минералов свободных гидроокислов алюминия и железа, расположенная непосредственно на каолиновой зоне, что характерно для полных профилей выветривания некоторых амфиболитов и габбро-анортозитов УЩ (например, Смелянское и Высокопольское месторождения латеритных бокситов), должна рассматриваться как производная нижележащей зоны, а слагающие ее гиббсит и (или) бемит — как продукты превращения каолинита. С таким заключением трудно согласиться, исходя из представления о геохимической зональности профилей выветривания и одновременном или одновременно-поступательном формировании зон, отражающих своим составом различную реакцию исходных пород на изменение условий выветривания с глубиной. Очевидно, каждая зона формировалась самостоятельно в соответствии с присущими для нее физико-химическими условиями и стремлением к образованию устойчивых минеральных ассоциаций, находящихся в равновесии с ними. Поскольку гидродинамические и физико-химические условия самой верхней зоны соответствовали образованию гидроокислов алюминия и железа за счет разложения породообразующих алюмосиликатов, то кристаллизация в ней каолинита невозможна, если эти условия не претерпели изменений в процессе формирования профиля. В нижележащей зоне, формирующейся ниже уровня грунтовых вод, физико-химические условия соответствовали образованию каолинита. Однако в переходной, или пограничной между этими зонами, части профиля констатируется совместное нахождение и даже закономерное срастание каолинита и гиббсита, реже бемита [81]. Это можно объяснить не только превращением первого во второй, но и непостоянством физико-химических условий, обусловленным колебанием уровня грунтовых вод, а также известной локальной миграцией глинозема [65, 91], что привело к кристаллизации гиббсита на каолините (или наоборот) в эпитактическом срастании. Таким образом, полные профили выветривания основных пород представляют собой комбинационные реакционные колонки или сочетание продуктов индивидуальных и независимо развивающихся процессов каолинизации и латеритизации.

С точки зрения изложенных представлений о соотношении процессов аргиллизации и аллитизации при выветривании кристаллических пород становится вполне понятным тот факт, что до настоящего времени на гранитоидах Украинского щита не встречена кора выветривания с завершающей зоной свободного глинозема. Не обнаружена она и на многих участках пород основного ряда, что вряд ли можно объяснить только эрозионными процессами. Главный фактор — это доминирующее региональное развитие каолинизации большинства разновидностей кристаллических пород УЩ.

## ВЛИЯНИЕ ОНТОГЕНИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КАОЛИНИТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ

### ВЛИЯНИЕ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОМОРФОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ КАОЛИНИТОВ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Исходя из представлений об идеальной модели структуры каолинита, исключая какие-либо изоморфные замещения катионов в тетраэдрических и октаэдрических позициях, заряд достаточно протяженного двумерного слоя практически должен быть близок к нулю. Ограничивающие его плоские анионные сетки—кислородная и гидроксильная, вследствие своей природы несут слабо выраженные отрицательный и положительный заряды соответственно, причем гидроксильная — из-за асимметрии слагающих ее ОН-диполей. Однако в трехмерной структуре эти заряды должны взаимно компенсироваться и лишь две внешние сетки структуры, лежащие в плоскости базопинакоидных граней кристалла каолинита, будут в какой-то мере активными. Поскольку при образовании кристаллов каолинита смежные слои структуры прочно сочленены водородными, вандерваальсовыми и электростатическими связями [188], то основной активной поверхностью их являются торцовые участки, т. е. места так называемых оборванных или ненасыщенных краевых связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \dots$  и  $\text{OH} - \text{Al} - \text{OH} \dots$ . Есть основание полагать, что на краевых (небазопинакоидных) поверхностях кристалла, так же как и на базопинакоидных, образуется двойной диффузионный электрический слой, где размещаются ионы-компенсаторы [281], причем результирующий заряд его зависит от характера среды, т. е. концентрации водородных ионов [266]. В кислой среде все внешние краевые атомы кислорода и гидроксила присоединяют ионы водорода, в результате чего торцовая поверхность элементарного слоя приобретает положительный заряд, так как кислород вершины тетраэдра и ОН-группы октаэдра требуют для своей компенсации лишь по половине заряда. В щелочной среде краевые участки структурного пакета несут отрицательный заряд из-за ненасыщенности разорванных связей практически всех кислородных атомов и гидроксильных групп. В нейтральной среде создается, по-видимому, промежуточная ситуация с частичным насыщением оборванных связей (преимущественно кислорода вершины тетраэдра), но с полной компенсацией общего заряда. Подтверждением концепции о краевом заряде каолинитовых частиц служит тот факт, что при определен-

ных условиях каолинит обладает, хотя и в малой емкости, анионным обменом. В слабокислой среде каолинит обнаруживает анионную адсорбцию, тогда как в щелочной ее нет [281]. Несмотря на то что общий электрофорезный заряд каолинитовых частиц обычно отрицателен, наличие позитивного заряда на их краях не может заранее исключаться, так как общий электроотрицательный заряд плоской поверхности может преобладать при электрофорезе.

Взаимодействие кристаллитов глинистых минералов с жидкой или газообразной фазами происходит на поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. При этом реальная структура кристаллической поверхности наряду со степенью развития последней, обусловленной кристалломорфологическим развитием, в значительной мере определяет многие физико-химические явления. Из-за отсутствия значительных изоморфных замещений в каолините и характера идеального варианта его структуры основной активной поверхностью кристаллитов являются области «оборванных связей», т. е. поверхности, не лежащие в плоскости наиболее развитых граней базопинакоида или в плоскости спайности.

В отличие от идеальной модели характер, величина и распределение поверхностной энергии реальных кристаллов каолинита могут значительно варьировать благодаря наличию различного рода дефектов структуры (т. е. ее несовершенству, обусловливающему чаще всего повышенный отрицательный потенциал кислородной поверхности слоев [64]), а также неодинаковой степени развития кристалломорфологической огранки, определяющей количество «оборванных» связей. Возникновение и концентрация различного рода протяженных и точечных дефектов непременно приводят к нарушению, в большей или меньшей мере, энергетического баланса и возникновению новых активных центров, в том числе и на базопинакоидных гранях. Различия в энергетике базопинакоидных поверхностей кристаллов каолинитов с неодинаковой степенью упорядоченности структуры достаточно четко выявлено электронно-микроскопически с помощью вакуумного декорирования золотом. Этим в значительной мере определяются наблюдаемые вариации физико-химических свойств кристаллов различных каолинитов и реологические свойства их совокупностей в жидкой среде. Анализ литературных и наших данных показывает, что каолиниты с несовершенной структурой обладают повышенными гидрофильностью, адсорбционной способностью, каталитической активностью, емкостью обмена и эффективной удельной поверхностью по сравнению с весьма совершенным каолинитом. Следует попутно отметить, что хотя по изучению и изменению физико-химических свойств каолинитов опубликовано много работ, но среди них мало таких, которые содержат сведения о степени совершенства структуры исследованных объектов.

Под гидрофильностью понимают, как известно, способность поверхности дисперсной фазы молекулярными силами удерживать воду, называемую связанной [88]. Определение гидрофильности

глин и глинистых минералов проводят в основном методом теплот смачивания. Первые определения величин интегральных теплот смачивания в адиабатическом калориметре каолинов некоторых украинских месторождений, а также расчеты по ним эффективных удельных поверхностей, выполненные Ф. Д. Овчаренко, показали, что при относительно низких значениях они сильно изменяются. Интегральная теплота смачивания  $Q$  варьирует от 0,5 кал/г у просяновского каолина до 9,0 кал/г у глуховского (полошковского) при эффективной удельной поверхности  $S$  19 и 324 м<sup>2</sup>/г соответственно [88]. Зная степень упорядоченности кристаллической структуры этих каолинитов [110], а также учитывая геометрическую удельную поверхность, измеренную на основании электронно-микроскопических исследований [120], можно объяснить различия в их гидрофильности и эффективной удельной поверхности не только размерностью частиц, но и неодинаковой степенью упорядоченности их кристаллической структуры, что согласуется с отдельными целенаправленными исследованиями [10, 64].

Естественно полагать, что наряду с увеличением эффективной удельной поверхности по мере разупорядочивания каолинитов растет их адсорбционная способность, поскольку эти характеристики находятся в определенной зависимости [88]. Такая закономерность была отчетливо показана М. Ллойдом и Р. Конлейем [231] на фракционированных каолинах месторождений центральной Джорджии (США). Следует отметить, что на графиках зависимости индекса гидрофильности, определенном для однослойной и многослойной адсорбции, и индекса упорядоченности наблюдается резкая аномалия в области значений последнего между 0,3—0,6. Это свидетельствует, на наш взгляд, о проявлении в кристаллах дефектов различного рода, объединяемых в интегральный эффект несовершенства, который характеризуется эмпирическим индексом. На этих же каолинах Х. Маррей и С. Лайонс [241] установили корреляцию ионообменной способности и упорядоченности структуры. Величина емкости обменных оснований (е. о. о.), по их данным, составляет от 1 до 4 мг·экв/100 г для упорядоченного и несовершенного каолинита соответственно. Еще большее изменение этого показателя отмечает Е. Г. Куковский в работе [64] для каолинитов украинских месторождений: от 3,4 для упорядоченного глуховецкого каолинита до 23 мг·экв/100 г—для полошковского. Однако в литературе имеются и противоречивые мнения на этот счет. Так, В. Ормсби и др. [249] на основании изучения шести фракционированных флоридских каолинов пришли к выводу, что е. о. о. линейно связана с удельной поверхностью минерала и не имеет прямой связи со степенью совершенства его структуры. В то же время П. Прабхакарам [252], проанализировав влияние удельной поверхности и упорядоченности структуры на е. о. о. некоторых индийских каолинитов, установил, что емкость оснований увеличивается с увеличением разупорядоченности структуры, но оно не всегда сопровождается увеличением удельной поверхности. Это еще раз подтверждает сложный, много-

факторный характер зависимости поверхностных свойств кристаллов каолинита от совершенства их структуры.

Сравнительное изучение некоторых каолинитов украинских месторождений с учетом их структурных и морфологических особенностей, а также с контролем возможных минеральных примесей и, насколько это возможно, размерности частиц показало, что их структурная упорядоченность при прочих равных или близких условиях ответственна за количественные показатели поверхностных свойств. С уменьшением структурного совершенства каолинитов, о чем можно судить по значению индекса упорядоченности, увеличиваются величины интегральной теплоты смачивания, емкости обменных оснований и эффективной удельной поверхности (табл. 14). Одновременное и однонаправленное изменение гидрофильности, ионообменной способности и эффективной удельной поверхности — явление вполне понятное, поскольку величина последней определяет количественную сторону первых двух свойств. Сопоставление же индекса упорядоченности каолинитов с величиной их эффективной удельной поверхности показывает четкую, почти функциональную зависимость (рис. 26). Следует полагать, что здесь существует зависимость более сложная, чем это может показаться на первый взгляд (уменьшается упорядоченность — уве-

Таблица 14

Зависимость некоторых поверхностных свойств каолинитов (фракция < 1 мкм) от степени упорядоченности структуры

Месторождение	Номер образца	ИУ	Q, кал/г	е. о. о, мг·экв/100 г	S <sub>уд.эф.</sub> , м <sup>2</sup> /г	S <sub>уд.геом.</sub> , м <sup>2</sup> /г
Проснянское	1/2	1,13	1,42	7,5	20,5	20,1
	1/3	1,25	1,11	5,2	17,5	25,5
	1/4	1,40	1,02	5,0	16,0	26,3
	1/7	0,99	1,60	—	19,7	21,2
Глуховское	5/1	1,45	1,06	5,1	16,5	18,3
	5/2	1,40	1,14	5,0	15,0	21,0
	5/17	1,50	0,97	—	16,7	19,1
Турбовское	6/4	0,65	2,07	11,0	30,0	35,0
Дубровское	7/5	1,10	1,88	10,0	25,5	22,1
Майдан-Вильское	8/8	0,65	1,93	12,0	25,4	20,2
Пологское	4/4	0,40	2,15	11,0	34,7	35,6
Владимирское	12/1	0,40	2,13	12,5	23,6	29,7
Славгородское	10/1—2	0,37	1,85	13,0	30,0	25,0
Глуховское	П—1	0,30	5,2	25,5	75,0	68,9
Из коры выветривания основных пород	236/7	0,43	—	9,0	33,8	13,0
То же	240/8	0,80	—	13,0	29,7	34,6
» »	1443/28	0,61	—	7,0	29,4	14,2

Примечания: ИУ — индекс упорядоченности по методу Д. Хинкли [211]; S<sub>уд.геом.</sub> — удельная геометрическая поверхность, вычисленная на основании электронно-микроскопического измерения большой совокупности частиц; S<sub>уд.эф.</sub> — удельная эффективная поверхность, измеренная адсорбционным методом БЭТ.

личивается поверхностная активность, и наоборот), поскольку эффективная поверхность кристалла — это в той или иной степени его активная геометрическая поверхность. В то же время между кристалломорфологическим развитием каолинита, определяющим величину удельной геометрической поверхности, и его структурной упорядоченностью также выявляется определенная корреляция. Учет величины удельной геометрической поверхности, вычислен-

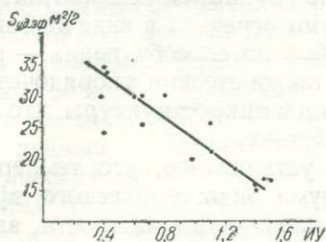


Рис. 26. Зависимость между величинами индекса упорядоченности и удельной эффективной поверхности каолинитов.

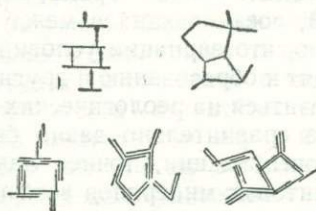


Рис. 27. Схематическое изображение основных типов коагуляционных структур глинистых минералов [281].

ной на основании статистических данных электронно-микроскопических измерений частиц исследованных каолинитов, подтверждает установленную закономерность.

Особенности кристаллической структуры каолинитовых минералов не только вызывают заметные вариации их физико-химических свойств, но и определяют, в известной мере, взаимодействие частиц в суспензиях при образовании коагуляционных структур, отражаясь, таким образом, на реологических или структурно-механических свойствах каолиновых суспензий и паст. В формировании этих свойств помимо прочих условий (ионообменного комплекса, pH и др.) большую роль играют размерность и форма каолинитовых частиц, но учет этих факторов указывает на немаловажное значение и упорядоченности структуры. Это объясняется тем, что последняя, как уже обсуждалось, отражается на энергетике поверхности отдельных кристалликов или частиц, во многом определяя характер, величину, локализацию и общее распределение зарядов, что, несомненно, отражается на взаимодействии и адгезии частиц, т. е. образовании коагуляционной структуры того или иного типа. Гипотетические модели, чаще всего в виде системы «карточных домиков» или «пчелиных сот», предлагались и обсуждались в многочисленных работах [168, 228, 259, 279 и др.], а в последнее время изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии [247, 259, 260, 254] и растрового электронного микроскопа [246], используя технику вымораживания. Результаты этих исследований не только подтвердили общие идеи

о микроструктурах, образуемых частицами глинистых минералов, но и показали их довольно сложный характер, обусловленный комбинацией индивидуальных частиц и их агрегатов, сцепленных по схемам: ребро — ребро, ребро — грань и грань — грань (рис. 27). Н. Р. О'Брейн убедительно показал образование подобных микроструктур, в частности, типа системы ступенчатых «карточных домиков» или неправильных сот, каолинитом из Джорджии [246]. В подобной ажурной микроструктуре группы частиц, контактирующие по схеме грань — грань, образуют агрегаты в виде лестничных маршей, соединяющихся между собой по способу грань — ребро. Понятно, что вариации условий, а также степени упорядоченности приводят к образованию и других типов микроструктуры, что может не отразиться на реологических свойствах.

Уже сравнительно давно было установлено, что температура дегидроксилизации, точнее максимума эндотермического эффекта каолинитовых минералов вообще и каолинита в частности, зависит от их структурных особенностей [14, 26, 112, 158, 201, 222, 262, 277]. Более высокие температуры дегидроксилизации присущи минералам, имеющим совершенную структуру. Степень упорядоченности каолинита в определенной мере влияет и на формирование высокотемпературных фаз. По мнению В. Стабикана [276], гамма-глинозем формируется легче за счет неупорядоченного каолинита, чем за счет совершенного. Характер высокотемпературных фаз, возникающих при нагревании каолинита до 1200° С, не зависит от упорядоченности структуры, однако развитие муллита по метакаолину идет быстрее, если структура исходного каолинита более совершенная [217]. Это подтверждается данными Х. Маррея и С. Лайонса [241]. Если достоверность этого вывода может вызвать сомнение, поскольку при сопоставлении муллитизации различных образцов определен, а может быть и главный эффект могут вносить другие факторы (размер частиц, химизм, примеси и др.), то оно рассеивается результатами экспериментов К. Хэда и др. [204]. Они показали негативный эффект радиационного облучения (гамма-лучами) на формирование муллита в каолините. Это объясняется тем, что облучение каолинита гамма-излучением ведет к заметному нарушению упорядоченности его структуры [169]. Таким образом, значение структурной упорядоченности каолинита при муллитизации не вызывает сомнения. По имеющимся данным, она также влияет на скорость и направленность других фазовых трансформаций каолинита с участием крупных катионов при повышенных термодинамических параметрах [65].

Влияние упорядоченности каолинита на различные технологические свойства каолинов в многочисленных сферах их использования изучено слабо [27, 239]. Опубликованы сведения о каолинах, которые используются главным образом в бумажном производстве. На каолиновом предприятии Джорджии (США) при изучении в течение нескольких лет степени упорядоченности каолинита, слагающего выделяемые разновидности каолинов, установлено, что со-

вершенный каолинит в отличие от неупорядоченного обладает хорошими кроющими качествами при меловании бумаги, если он не содержит примесей, таких как кварц и монтмориллонит. Это послужило стимулом для систематического изучения корреляционных связей степени упорядоченности каолинита и его физических, химических и реологических свойств, имеющих большое значение в производстве бумаги [163, 164, 240, 241]. Определена прямая зависимость между степенью упорядоченности каолинита и вязкостью, отражательной способностью и размером частиц; обратная — между степенью упорядоченности и удельной поверхностью, емкостью обменных оснований, а также содержанием титана и железа в каолине, что в общем находится в согласии с изложенными данными. Влияние упорядоченности структуры на технологические свойства или степень пригодности сырья в других отраслях промышленности можно в той или иной степени предвидеть в каждом конкретном случае, исходя из известных зависимостей физико-химических и реологических свойств каолинитов от их структурных особенностей.

Хотя размерность индивидуальных кристаллитов является одним из основных показателей кристалломорфологического развития каолинитов, а распределение частиц по размерности в пределах того или иного каолинового сырья — важным технологическим показателем, все же нет необходимости рассматривать и доказывать здесь большое определяющее влияние этого фактора на указанные выше свойства каолинов. Эта проблема, интересующая исследователей глин на протяжении двух веков [153], в настоящее время довольно хорошо изучена и различные ее аспекты освещены в многочисленных публикациях [23, 26, 27, 41, 70, 163, 164, 202, 272, 284]. Необходимо только подчеркнуть, что основная причина такого влияния, по нашему убеждению, при прочих равных условиях кроется в резком увеличении (в геометрической прогрессии) удельной поверхности дисперсной фазы по мере уменьшения размерности частиц (т. е. в возрастании области проявления поверхностных свойств; в возрастании энергии и области взаимодействия частиц с дисперсионной средой; в увеличении количества контактов между частицами; в изменении количественной и, возможно, качественной стороны взаимодействия частиц).

Получены данные, свидетельствующие о том, что кристалломорфологические особенности каолинитов, т. е. степень развития кристалломорфологической огранки индивидуальных микрокристаллов и характер их облика, зависящий от соотношения основных параметров, не менее ответственны за существенные вариации упомянутых свойств.

1. Исходя из существующих представлений о структуре каолинитоподобных минералов, естественно полагать, что степень развития кристаллической огранки кристаллов и наличие «огрубевших» псевдограней в значительной мере определяют количество и концентрацию оборванных или структурно нескомпенсированных свя-

зей конкретной структуры. Это не может не отразиться на поверхностных свойствах. И действительно, при сопоставлении индекса окристаллизованности и величины удельной эффективной поверхности различных украинских каолинитов установлено наличие совершенно четкой, почти функциональной зависимости между этими показателями (рис. 28, табл. 15). Эта зависимость более сложная, чем может показаться на первый взгляд, так как в ней участвуют и

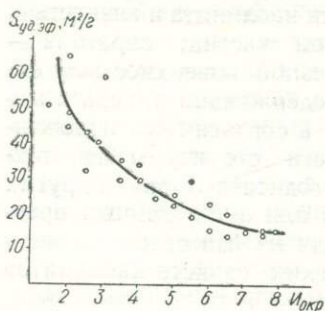


Рис. 28. Зависимость удельной эффективной поверхности от окристаллизованности индивидов каолинита.

другие факторы: например, упорядоченность структуры каолинита, которая коррелируется и с индексом окристаллизованности, и с величиной удельной эффективной поверхности. Однако это обстоятельство не только не умаляет достоверности установленной закономерности, а, наоборот, подтверждает ее.

2. Величина, точнее, степень развития кристаллической поверхности дисперсной фазы при прочих равных условиях определяет количественную сторону многих поверхностных явлений или свойств (гидрофильность, сорбционную и обменную способности;

каталитическую активность и пр.). Поэтому при относительном постоянстве минерального и химического составов, типичном для каолинов, величина удельной поверхности является удобной и емкой характеристикой для предварительной оценки и сравнительного изучения аналогичных объектов. Нетрудно убедиться, что величина удельной геометрической<sup>1</sup> поверхности каолинитов определяется их морфологическими особенностями: величиной и соотношением основных параметров частиц. На этой основе нами был предложен метод расчета удельной геометрической поверхности каолинитов, исходя из средних значений параметров частиц ( $\bar{a}$  — длина,  $\bar{b}$  — ширина и  $\bar{c}$  — толщина или высота), определенных измерением больших совокупностей частиц образца (600 штук) на электронно-микроскопических снимках калиброванного увеличения [109]. Если в первом приближении принять форму гипидиоморфных частиц каолинита (преобладающих в каолинах) за прямоугольные пластинки, то удельная геометрическая поверхность будет равна

$$S_{\text{уд. геом}} = \frac{\text{Общая поверхность}}{\text{Общий вес}} = \frac{2(\bar{a}\bar{b} + \bar{b}\bar{c} + \bar{a}\bar{c})}{\sigma(\bar{a}\bar{b}\bar{c})},$$

где  $\sigma$  — удельный вес каолинита. Впоследствии аналогичный метод расчета площади поверхности каолинитовых индивидов, аппроксими-

<sup>1</sup> В отличие от удельной эффективной поверхности, измеряемой косвенными адсорбционными методами.

мированных в виде изогональных анизометрических гексагонов, был предложен Ллойдом и Конли [231].

Определенные статистико-морфологическим методом величины удельной геометрической поверхности в большинстве случаев хорошо согласуются с соответствующими данными, полученными адсорбционными методами (удельной эффективной поверхности). Значительные различия между величинами  $S_{уд. геом}$  и  $S_{уд. эф}$  могут наблюдаться при наличии примеси аморфного вещества типа аллофана (обр. 236/7, 240/6, 10137/9), обуславливающего резкое возрастание эффективной удельной поверхности по сравнению с геометрической, или же монтмориллонита, а также при возможном недостижении одинаковой степени диспергации навесок одного и того же образца, анализированных разными методами.

Таблица 15

Кристалломорфологические показатели каолинитов (фракция < 1 мкм) и некоторые их поверхностные свойства

Месторождение	Номер образца	И окр	$\bar{K}_ф$	$S_{уд. эф.}$ м <sup>2</sup> /г	$S_{уд. геом.}$ м <sup>2</sup> /г	е. о. о.
Присяновское	1/2	6,5	19,3	20,5	20,1	7,5
	1/3	6,5	13,7	14,5	15,5	5,2
	1/4	6,0	19,3	16,0	26,3	5,0
	1/7	5,5	14,8	19,7	21,2	—
Глуховское	5/1	7,8	18,4	16,5	18,3	5,1
	5/2 п	7,5	20,2	15,0	21,0	5,0
	5/17	7,5	15,4	16,7	19,1	—
Турбовское	6/4	5,5	34,3	30,0	35,3	11,0
Дубровское	7/5	5,0	12,1	25,5	22,1	10,0
Майдан-Вильское	8/8	6,5	15,0	15,4	20,2	12,0
Из коры выветривания основных пород	236/7	4,0	6,28	33,8	13,0	9,0
	240/6	2,5	9,7	43,0	15,8	—
	240/8	3,5	14,4	29,7	34,6	13,0
	10137/9	2,0	19,5	45,4	35,0	—
	2439/5	2,5	17,1	32,3	40,3	—
	5587/1	3,0	21,1	59,5	68,4	—
5444/1	2,0	18,0	49,4	41,0	—	
Пологское	4/2	3,5	32,0	34,7	35,6	11,0
Владимирское	12/1	5,0	23,2	23,6	29,7	12,5
Славгородское	10/1—2	3,0	18,3	30,0	25,0	13,0
Глуховское	П—1	2,0	40,3	75,0	68,9	25,5

3. Еще одним свидетельством влияния кристалломорфологических особенностей каолинитов на величину удельной геометрической поверхности и таким путем на их поверхностные свойства является явная зависимость между средней величиной коэффициента формы ( $K_ф$ ) и удельной геометрической поверхности (рис. 29).

## ЗАВИСИМОСТЬ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПАСТ КАОЛИНОВ ОТ МОРФОЛОГИИ КАОЛИНИТА

Поверхностные свойства не только определяют реакционную способность твердой фазы, но и в известной мере сказываются на взаимодействии частиц при образовании коагуляционных структур в суспензиях и пастах. При этом немаловажную роль играет облик и размерности частиц, а также характер распределения их совокупностей по этим показателям.

Известно, что каолины различных месторождений, несмотря на аналогичные часто весьма близкие минеральный и химический составы, отличаются по физико-химическим, реологическим, а следо-

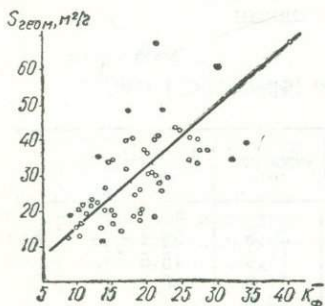


Рис. 29. Зависимость удельной геометрической поверхности от коэффициента формы частиц каолинита.

вательно, и технологическим свойствам [47, 50, 60 и др.]. Выяснение факторов, вызывающих эти различия, представляет значительный научный и практический интерес, поскольку дает возможность научно-обоснованной оценки каолинового сырья и его классификации, рационализации обогащения и стандартизации природных каолинов, определения путей регулирования их свойств, а также факторов контроля устойчивости технологических процессов и качества сырья. До настоящего времени большинство исследований было направлено на изучение влияния размера частиц каолинов на их реологические свойства, тогда как системати-

ческое изучение зависимости между последними и обликом частиц не проводилось. Однако особенности водных структур глина — вода определяются не только размерностью частиц твердой фазы, но и морфологическими особенностями слагающих ее частиц.

Нами были предприняты исследования по выяснению влияния морфологических особенностей каолинитов на структурно-механические свойства их водных паст.

Объектами исследования были выбраны первичные каолины Просяновского, Глуховецкого, Турбовского, Дубровского и Береговского месторождений и вторичные каолины Пологского, Владимирского, Полошковского (Глуховского) месторождений, а также каолин марки «*Wolfka*» из Кемлицкого месторождения (ГДР). При этом были использованы фракции  $< 0,001$  мм, выделенные из каолинов седиментационным способом, что дало возможность в некоторой степени унифицировать образцы (по размерам частиц и составу обменных оснований — Н-форма), а также избежать влияния инородных минеральных примесей, содержащихся в крупных фракциях.

Изучение морфологии частиц и характера распределения по размерам производилось с помощью электронного микроскопа.

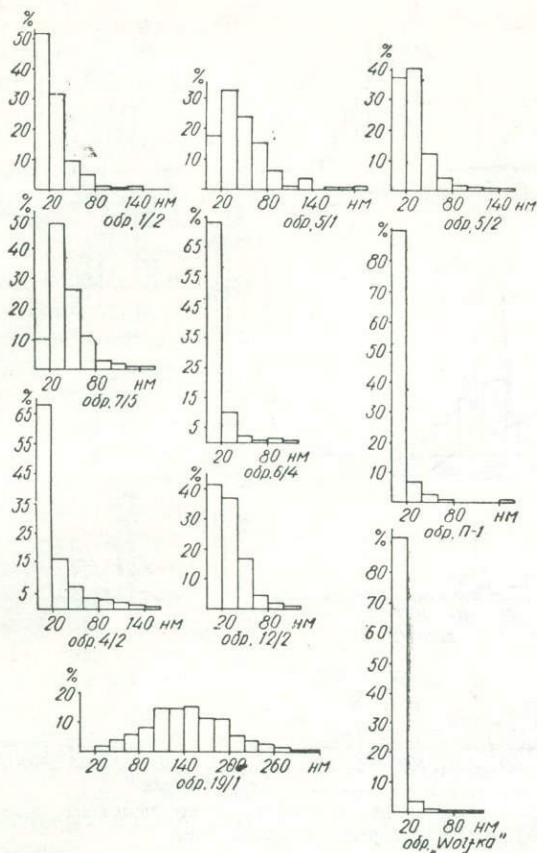


Рис. 30. Распределение частиц каолинита по толщине в каолинах (фракции <0,001 мм) некоторых месторождений.

При общем увеличении в 50000 раз измерялись три параметра 600 отдельных кристаллитов каолинита по каждому образцу (*a* — длина; *b* — ширина, *c* — толщина или высота) на электронных микрофотографиях, полученных в контролируемых условиях при стандартном способе препарирования. Соответствующие данные по избранным образцам каолинитов промышленных месторождений сведены в табл. 16 и представлены на рис. 30 и 31.

Методы изучения структурно-механических свойств хорошо разработаны и позволяют измерять важные количественные показатели: пределы прочности, предельные напряжения сдвига, модули упругости, вязкости и условные пределы текучести [66, 86, 87, 104—106].

Экспериментальные исследования деформационных процессов глинистых паст показали, что по характеру развития деформаций—

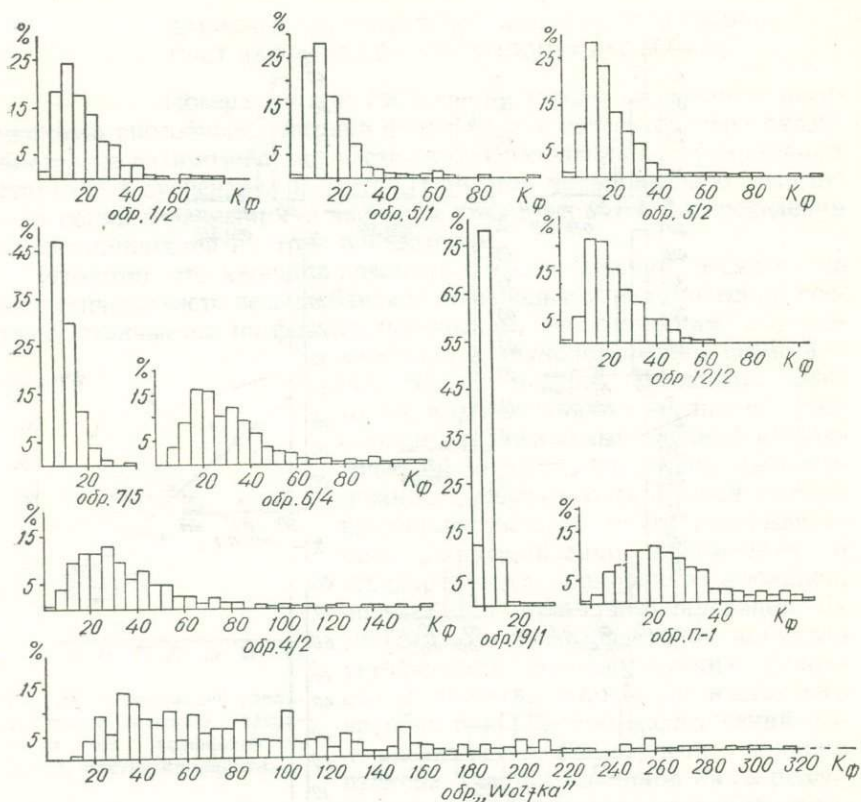


Рис. 31. Распределение частиц каолинита по коэффициенту формы в каолинах (фракции <0,001 мм) некоторых месторождений.

Таблица 16

Результаты статистико-морфологического изучения каолинитов

Номер образца	$\bar{a}$	$\bar{b}$	$\bar{c}$	$\bar{K}_ф$	$\sigma_a$	$\sigma_c$	$\sigma_{Kф}$	$S_{уд.геом}$	$I_{окр}$
1/2	382,1	248,0	28,6	21,3	152,6	22,8	12,7	31,9	6,5
5/1	637,3	425,0	50,1	18,4	255	30,4	11,3	18,2	7,8
5/2	438,7	276,5	29,0	20,2	170	17,7	16,7	31,0	7,5
4/2	588,1	250,7	24,5	32,2	350,8	24,5	22,2	35,6	3,5
7/5	403,0	274,0	43,0	12,1	162,5	21,0	5,43	22,1	5,0
6/4	448,0	286,6	20,5	34,4	202,0	15,6	18,6	37,6	6,0
19/1	933,5	660,8	145,0	8,6	273,4	53,5	3,3	7,3	8,0
12/1	461,3	327,0	30,0	24,0	225,8	23,4	14,7	29,7	5,0
П-1	359,1	190,4	12,2	40,3	158,5	9,76	29,4	68,9	2,0
W	574,8	254,7	8,5	66,7	304,1	7,48	76	94,4	4,0

Примечания:  $\bar{a}$ ,  $\bar{b}$ ,  $\bar{c}$ ,  $\bar{K}_ф$  — среднеарифметические значения параметров частиц (в нм) и коэффициента формы по 600 определениям;  $\sigma$  — средние квадратические отклонения соответствующих величин;  $S_{уд.геом}$  — удельная геометрическая поверхность, рассчитанная по параметрам частиц;  $I_{окр}$  — индекс окристаллизованности. Обр 19/1 — каолин Береговского месторождения; W — каолин марки «Woljka» Кемлицкого месторождения: место взятия остальных образцов см. табл. 15.

быстрой эластической, медленной эластической и пластической различают шесть типов структур [52, 89]. Структурно-механические типы структур, в свою очередь, определяют поведение каолинов в технологических процессах, а следовательно, возможность использования их в различных видах производства.

Исследование констант упруго-пластично-вязких свойств паст каолинов с практически неразрушенной структурой проводилось при помощи прибора с параллельно смещающейся пластинкой, сконструированного по типу прибора Толстого с индикаторным отсчетом. Для сравнения данных при исследовании различных каолинов для каждого образца проводился ряд определений структурно-механических свойств при различном влагосодержании пасты. Структурно-механические свойства паст сравнивались нами при влагосодержании, соответствующем наиболее полному развитию гидратных оболочек в системе [87]. Такое влагосодержание в дальнейшем называется нами оптимальной влажностью.

Коагуляционные структуры, образуемые системой каолинит — вода, имеют различные структурно-механические свойства. Оптимальное влагосодержание паст, соответствующее максимальному развитию гидратных оболочек в системе, изменяется для тонкой фракции от 21 до 75%. Сравнительно крупные кристаллы каолинита или диккита с полной огранкой образуют в водных дисперсиях контакты, преимущественно по углам и ребрам. Вследствие этого, при образовании коагуляционных структур дисперсий каолинита в воде построение пространственных сеток заканчивается при сравнительно низком влагосодержании, а сами дисперсии обладают невысокой устойчивостью. При нагружении в таких системах в пер-

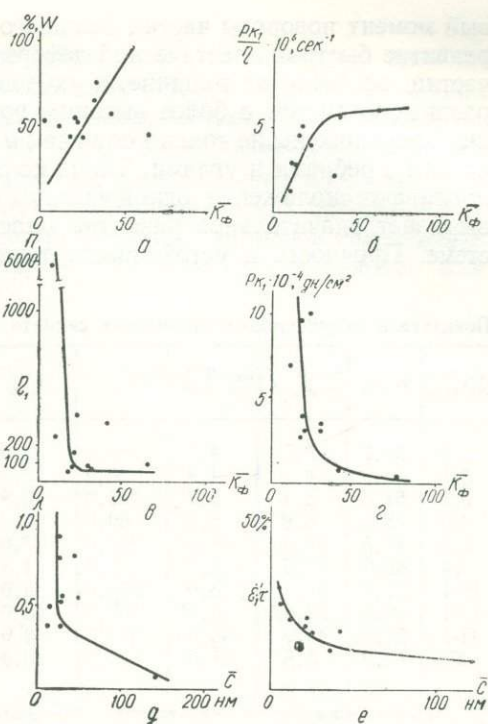


Рис. 32. Изменение структурно-механических свойств каолиновых паст при различной толщине и форме частиц:

зависимость от  $\bar{K}_\phi$  частиц: а — оптимального водосодержания, б — пластичности (по Воларовичу), в — пластической вязкости, г — предела текучести; д — эластичность паст; е — развитие пластической деформации в зависимости от толщины частиц.

вый момент поворота частиц большого размера дают значительное развитие быстрой эластической деформации. Уменьшение размеров частиц, особенно по толщине, и ухудшение огранки приводят к образованию систем с более высоким водосодержанием. Контакты в них расположены не только по углам и ребрам, но также и по плоскостям с ребрами и углами. Такие контакты при нагружении обуславливают скольжение одной частицы вдоль плоскости другой, что вызывает значительное развитие пластических деформаций в системе. Прочность и устойчивость таких структур повышается.

Таблица 17

Показатели структурно-механических свойств каолинов

Номер образца	W, %	$E_1 \cdot 10^{-8}$ , дин/см <sup>2</sup>	$E_2 \cdot 10^{-8}$ , дин/см <sup>2</sup>	$\eta \cdot 10^{-8}$ , П	$P_{k_1} \cdot 10^{-4}$ , см <sup>2</sup>	$\lambda$	$P_{k_1}/\eta_1 \cdot 10^8$ , сек <sup>-1</sup>	$\theta$ , сек	Тип
1/2	51,0	2,7	4,7	68,0	3,0	0,365	4,4	920	0
5/1	43,0	4,3	4,4	30,0	2,7	0,511	9,7	358	I
5/2	51,5	5,4	5,2	180,0	3,9	0,510	2,1	1790	I
4/2	75,0	6,8	2,3	69,0	3,2	0,740	5,0	705	II
7/5	49,5	97,0	46,0	240,0	7,0	0,680	2,9	168	V
6/4	65,0	12,5	2,0	75,0	4,5	0,865	6,0	516	II
19/1	21,0	27,7	123,0	5810,0	4,0	0,176	0,02	3700	0
12/1	43,6	29,37	2,28	400,0	10,0	0,525	5,5	3020	I
П-1	57,5	42,0	45,0	370,0	8,0	0,489	2,2	420	IV
W	43,2	5,5	11,0	110,0	6,0	0,356	6,0	608	III

Примечание. W — влажность;  $E_1$  — условно-мгновенный модуль упругости;  $E_2$  — модуль эластичности;  $\eta$  — вязкость;  $P_{k_1}$  — условный динамический предел текучести;  $P_{k_1}/\eta_1$  — статическая пластичность (по Воляровичу);  $\lambda = E_1(E_1 + E_2)$  — эластичность;  $\theta$  — период релаксации. Место взятия образцов см. табл. 15 и 16.

Структурно-механические свойства испытанных образцов при оптимальной влажности приведены в табл. 17. Анализ данных показывает, что оптимальное водосодержание большинства образцов составляет 40—50%. Исключением является диккитовый каолин Береговского месторождения с низким влагосодержанием (21%) и турбовский, пологский и полошковский каолины с повышенным влагосодержанием. Это сочетается с низким  $\bar{K}_\phi$  у береговского каолина и высоким  $\bar{K}_\phi$  у трех перечисленных каолинов с повышенным влагосодержанием. Высокие значения коэффициента формы соответствуют и более высоким значениям оптимальной влажности (рис. 32, а). Следовательно, чем выше уплощенность частиц, тем больше у них активная поверхность и тем больше влаги может быть удержано частицами в виде гидратных слоев. Это согласуется с определенными величинами удельной геометрической поверхности соответствующих каолинов (табл. 16).

Все исследованные образцы каолинов имеют сравнительно небольшой условный динамический предел текучести ( $P_{k_1}$ ) — до  $10 \cdot 10^5$  дин/см<sup>2</sup>. Вязкость ( $\eta$ ) паст различных каолинов значительно изменяется ( $30—5800$ )  $\cdot 10^8$  П. Максимальные значения вяз-

кости соответствуют низкому значению  $\bar{K}_\Phi$ . Наименьшая вязкость у исследованных образцов соответствует  $\bar{K}_\Phi = 20 \div 30$ . Наличие в пасте тонких чешуйчатых частиц с развитой поверхностью несколько увеличивает вязкость пасты за счет более развитой структурной сетки. Пластичность паст возрастает с увеличением  $\bar{K}_\Phi$  частиц. При сопоставлении отдельных структурно-механических свойств и развития деформации с параметрами частиц установлена связь между толщиной частиц, пределом текучести и эластичностью паст

(рис. 32, *e, z*), увеличение толщины частиц вызывает уменьшение деформации всех видов. Характерна зависимость пластической деформации от толщины частиц. При уменьшении толщины частиц до 60 нм пластические деформации в пастах резко возрастают, а при толщине менее 10 нм достигают максимального значения.

При сравнении значений  $\bar{K}_\Phi$  и структурно-механических типов паст исследованных каолинов видно, что форма частиц в значительной мере обуславливает структурно-механический тип (рис. 33). Наиболее пригодны для

формования каолины с  $\bar{K}_\Phi = 20 \div 40$  (I и II структурно-механические типы). Уменьшение  $\bar{K}_\Phi$  до 10—20 соответствует появлению в пастах склонности к свилеобразованию и неустойчивости суспензий. Дальнейшее уменьшение  $\bar{K}_\Phi$  частиц делает пасту склонной к разжижению и создает условия для образования «зыбкой» пасты — крупные, толстые частицы плохо удерживают воду и легко отделяют ее при механическом воздействии. Увеличение  $\bar{K}_\Phi$  более 40, характерное для тонких пластинчатых частиц, создает в пасте склонность к текучести. Дальнейшее увеличение  $\bar{K}_\Phi$ , соответствующее чешуйчатым частицам, обуславливает устойчивые суспензии и плохо поддающиеся формованию пасты.

В промышленности, применяющей каолины, целесообразно использование сырья в соответствии с установленными особенностями: при  $\bar{K}_\Phi = 20—40$  (I и II типы) каолины наиболее пригодны для тонкой керамики; при  $\bar{K}_\Phi = 10—20$  либо  $>40$  каолины могут приме-

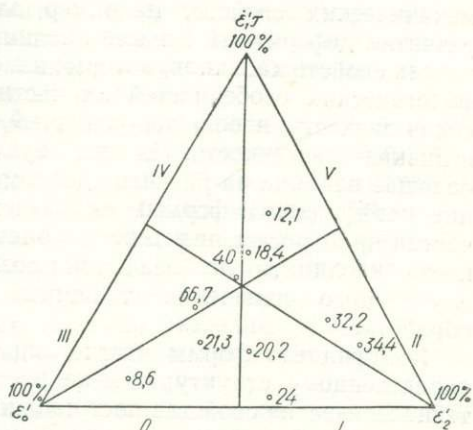


Рис. 33. Изменение структурно-механического типа (0—V) при различном коэффициенте формы частиц каолинита:

деформация:  $\epsilon_0'$  — быстрая эластическая,  $\epsilon_2'$  — медленная эластическая,  $\epsilon_1'\tau$  — пластическая. Цифры возле точек — средние значения  $K_\Phi$ .

няться как пластифицирующая добавка (IV и V типы), при  $\bar{K}_f > 60$  (III тип) каолины пригодны для буровых растворов и в качестве наполнителей. В отдельных случаях возможно составление искусственных смесей из частиц различной формы, обеспечивающих требуемые структурно-механические свойства паст.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлена определенная связь между формой индивидов каолинита и структурно-механическими свойствами паст. Наиболее четко эта зависимость проявляется при рассмотрении отдельных структурно-механических свойств, например эластичности, пластичности и развития деформаций в пасте каолинита. Для структурно-механических свойств каолинов, которые изменяются в зависимости от морфологических особенностей их частиц, характерны в общем высокая вязкость, небольшой условный статический предел текучести и низкая эластичность. Из всех параметров частиц каолинита наибольшее влияние на развитие деформаций в пасте (как и на значение коэффициента формы) оказывает толщина частиц. Толщина частиц приобретает практическое значение из-за совершенной спайности каолинита по базальной плоскости и возможности преимущественного изменения толщины частиц при той или иной обработке.

Коэффициент формы частиц определяет соответствие образца определенному структурно-механическому типу, т. е. определяет технологические свойства паст каолина. Проведенные исследования позволяют обосновать рациональную классификацию каолинов, применяемых в различных отраслях промышленности, с учетом размеров и формы частиц. Установленная связь между формой частиц и структурно-механическими свойствами паст позволяет наметить пути регулирования технологических свойств каолинов в зависимости от их назначения. На промышленных предприятиях, где реология суспензий и паст каолина является критически важным фактором технологического процесса, для устойчивости последнего и постоянства высокого качества продукции значительные усилия должны быть направлены на контроль и воспроизводимость характера распределения частиц по морфологическим особенностям.

#### ЗНАЧЕНИЕ ОНТОГЕНИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ КАОЛИНИТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ

К настоящему времени получен достаточный материал по исследованию отечественных и зарубежных каолинов для обоснованного общего вывода о том, что количественные показатели основных физико-химических и реологических свойств практически мономинеральных каолинитовых объектов в большей мере зависят от важнейших онтогенических особенностей составляющего их минерала: степени структурной упорядоченности, размерности и кри-

талломорфологического развития его индивидов. В свою очередь, эти свойства определяют степень пригодности того или иного каолина, сложенного каолинитом с определенными структурными и морфологическими особенностями, в отдельных сферах его применения. Одним из свидетельств этого являются выделенные на основании морфологических особенностей и структурно-механических свойств шесть структурно-механических типов каолинов различного технологического и отраслевого назначения [120].

Это подтверждается также тем, что характер кристалломорфологического развития каолинита при прочих равных условиях в большей мере определяет качество продукции бумажной промышленности [163, 200], а следовательно, качество каолинового сырья, применяемого здесь в наибольшем объеме.

Даже при отсутствии опубликованных специальных разработок, показывающих влияние обсуждаемых особенностей каолинитов или их поверхностных свойств на степень пригодности (качество) каолинового сырья во многих сферах его применения, на основании общих сведений [27] можно полагать, что степень структурной упорядоченности и кристалломорфологического развития индивидов каолинита и определяемые ими показатели физико-химических свойств должны учитываться при использовании каолинов как наполнителей в резиновой и химической промышленности, катализаторов, носителей ядохимикатов и т. д.

Между тем действующие ГОСТы<sup>1</sup>, определяющие сортность обогащенных первичных каолинов УССР и содержащие требования к ним бумажной, кабельной, резиновой, парфюмерной, ультрамариновой и шамотной промышленности, используют только такие критерии: содержание вредных химических компонентов и механических примесей, белизну, влажность, а для тонкой керамики — усадку при 105—110°С и порог структурообразования суспензии. Лишь в требованиях к каолину для бумажной промышленности лимитируется его гранулометрический состав содержанием частиц диаметром 20 мкм не более 2,5% и частиц менее 5 мкм не менее 80%. Естественно, что в таких допустимых пределах каолины, применяемые для данной отрасли промышленности, могут иметь различный характер распределения частиц по величине и особенно по толщине, что не может не сказаться, согласно имеющимся данным [163, 164], на их кроющих свойствах или качестве мелования бумаги. Степень структурной упорядоченности каолинита или показатели его поверхностных физико-химических свойств в официальных требованиях промышленности еще не отражены. Однако установленные общие зависимости между обсуждавшимися онтогеническими особенностями каолинита и технологически важными свойствами каолинов учитываются во многих технологических исследованиях специальных институтов (УНИИСП, ВНИИнеруд, ЦНИИБ и др.). В результате этих работ развивается новый, более углубленный и научно-обос-

<sup>1</sup> ГОСТ 6138—61; ГОСТ 19285—73; ГОСТ 19608—74.

нованный подход к разработке требований отдельных отраслей промышленности к каолиновому сырью. Об этом частично свидетельствуют проекты единого ГОСТа, составленные с учетом прежде всего требований основных потребителей. Критериями качества используются такие показатели: размерность частиц, прочность каолинов в высушенном состоянии и структурно-механические характеристики, определяющиеся в большей или меньшей мере первичными факторами — структурной упорядоченностью и морфологическими особенностями каолинитов.

Изложенные в настоящей главе сведения дают полное основание утверждать, что степень структурной упорядоченности и кристалломорфологического развития каолинитов являются важнейшими характеристиками, обуславливающими вариацию многих практически важных свойств каолинов, которые применяются в различных отраслях промышленности. Несомненно, их следует учитывать в полной мере наряду с прочими традиционными и важными показателями при классификации, добыче и обогащении каолинового сырья и максимальной рационализации его использования (т. е. в научно-обоснованном, в противовес эмпирическому, выборе оптимальных условий и сфер его использования и в поиске наиболее пригодного сырья для конкретных отраслей промышленности).

Выявленные общие закономерности пространственно-генетической приуроченности структурных и морфологических модификаций каолинита в каолиновой коре выветривания могут служить дополнительным критерием при прогнозировании и поисках месторождений первичных каолинов целевого назначения. При этом особое четкое различие должно проводиться между каолинами, являющимися составной частью профилей выветривания I и II минералогических типов, с одной стороны, и III — с другой. Каолины из профилей выветривания IV минералогического типа из-за большой ожелезненности практического применения пока не находят, однако и они характеризуются определенными особенностями слагающего их каолинита. Заметные различия в упорядоченности структуры и кристалломорфологическом развитии каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания одного или близких минералогических типов, но по петрографически различным материнским породам, подтверждают целесообразность разведки месторождений, селективной добычи и обогащения полезного ископаемого с учетом литологических разновидностей каолинов и их зональности, с которыми коррелируются в общих чертах не только содержания вредных химических компонентов, но и указанные особенности каолинитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алешин С. И.— Изв. ТСХА, вып. 1, 1952, с. 123.
2. Басс Ю. Б.— В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. М., Изд-во АН СССР, 1958.
3. Басс Ю. Б.— В кн.: Закономерности размещения месторождений в платформенных чехлах, ч. 2. М., Изд-во АН СССР, 1960.
4. Бергер М. Г.— ДАН СССР, 1969, т. 187, № 5.
5. Бетехтин А. Г. и др. Текстуры и структуры руд. М., Госгеолиздат, 1958.
6. Бородин Л. С. Проблемы постмагматического рудообразования (Симпозиум, Прага), т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 522—526.
7. Бриндли Г. В.— В кн.: Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глин. М., ИЛ, 1955 (перевод с английского; оригинал — 1951).
8. Бучинская Н. И.— В кн.: Коры выветривания на территории УССР, ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1971.
9. Бучинская Н. И. Древняя кора выветривания северо-западной части Украинского щита. Киев, «Наукова думка», 1972.
10. Валицкая В. М. и др.— Укр. хим. журнал, 1968, т. 34, вып. 11.
11. Вернадский В. И. Избран. соч., т. IV, кн. 1. М., Изд-во АН СССР, 1959.
12. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Изд. 4-е (2-е русск.). ОНТИ. Горгеонефтеиздат, 1934.
13. Викулова М. Ф., Звягин Б. Б. — Сов. геология, 1965, № 5.
14. Волостных Г. Т.— ЗВМО, 1965, ч. 94.
15. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. М., «Мир», 1968.
16. Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Изд. 4-е. М., Сельхозгиз, 1933.
17. Гинзбург И. И. Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1946.
18. Гинзбург И. И.— В кн.: Исследование и использование глин. Изд-во Львовск. ун-та, 1958.
19. Гинзбург И. И.— Кора выветривания, 1963, вып. 6.
20. Гинзбург И. И.— Кора выветривания, 1963, вып. 5.
21. Гинзбург И. И., Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.
22. Гойло Э. А., Котов Н. В., Франк-Каменецкий В. А.— В кн.: Физические методы исследований минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
23. Горбунов Н. И., Дзядевич Г. С.— Труды шестого совещания по экспериментальной и техн. минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1962.
24. Горшков А. И.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1970, № 3.
25. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. Изд-во Львовского университета, 1961.

26. *Грим Р. Е.* Минералогия глин. М., ИЛ, 1956.
27. *Грим Р. Е.* Минералогия и практическое использование глин. М., «Мир», 1967.
28. *Грицаенко Г. С., Рудницкая Е. С., Горшков А. И.* Электронная микроскопия минералов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
29. *Грицаенко Г. С., Самотин Н. Д.*— В кн.: Физические методы исследований минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
30. *Дир У. А., Хази Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы, т. 4. М., «Мир», 1966.
31. *Додатко А. Д. и др.*— В кн.: Вопросы геологии и минералогии рудных месторождений, вып. 4. М., «Недра», 1971.
32. *Додатко А. Д. и др.*— В кн.: Коры выветривания и связанные с ней полезные ископаемые. Киев, «Наукова думка», 1975.
33. *Дриц В. А.*— В кн.: Рентгенография минерального сырья. М., 1966, № 5.
34. *Дубяга К. Г. и др.*— В кн.: Каолины. М., «Недра», 1974.
35. *Дьяконов Ю. С.*— В кн.: Рентгенография минерального сырья, 1964, № 4.
36. *Жабин А. Г.*— В кн.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов (онтогенез минералов). М., «Наука», 1966.
37. *Жабин А. Г., Русинов В. Л.*— ЗВМО, 1973, ч. 102, вып. 3.
38. *Звягин Б. Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964.
39. *Звягин Б. Б., Берхин С. И., Горшков А. И.*— Рентгенография минерального сырья, 1966, № 5.
40. *Замятченский П. А.*— Труды Почвоведческого ин-та им. Докучаева, т. VIII, вып. 1, 1933.
41. *Замятченский П. А.* Глины СССР. М., Изд-во АН СССР, 1935.
42. *Замятченский П. А.*— ДАН СССР, 1939, т. 25, № 6.
43. *Иванов Ю. К., Русько Ю. А., Теодорович Ю. Н.*— В кн.: Коры выветривания на территории УССР, ч. 2. Киев, «Наукова думка», 1971.
44. *Иванова Э. К.* Нове в технології фарфору і фаянсу. Київ, Вид-во АН УРСР, 1960.
45. *Івантишин М. М.* Акцесорні рідкісні мінерали та розсіяні елементи в гранітах і пегматитах Українського кристалічного щита. Київ. Вид-во АН УРСР, 1960.
46. *Казицын Ю. В., Рудник В. А.* Руководство к расчету баланса вещества и внутренней энергии при формировании метасоматических пород. М., «Недра», 1968.
47. *Карпова Г. В.* Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. М., «Недра», 1972.
48. *Карякин Л. И.*— В кн.: Исследование и использование глин. Львов, Изд-во Львовск. ун-та, 1958.
49. *Кашик С. А.*— В кн.: Физические и химические процессы и фации. М., «Наука», 1968.
50. *Келлер В. Д.*— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963.
51. *Клебер В.*— В кн.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М., «Наука», 1966.
52. *Комская М. С., Ничипоренко С. П., Хилько В. В.*— ДАН УССР, 1961, № 8.
53. *Кондрачук В. Ю.*— Совещ. по исследованию и использованию глин. Тезисы докладов. Изд-во Львовского ун-та, 1957.
54. *Кондрачук В. Ю.*— В кн.: Коры выветривания на территории УССР, ч. I. Киев, «Наукова думка», 1971.
55. *Кондрачук В. Ю., Полетаева Л. Н.*— В кн.: Коры выветривания Урала. Саратов, Изд-во Саратовск. ун-та, 1969.
56. *Коржинский Д. С.*— В кн.: Основные проблемы в учении о магматических рудных месторождениях. М., Изд-во АН СССР, 1953.
57. *Косовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А.*— Литология и полезные ископаемые, 1963, № 2.
58. *Крамаренко В. П.*— В кн.: Каолиновые месторождения и их генезис. М., «Наука», 1968.

59. *Крамаренко Н. К., Русько Ю. А., Платонов А. Н.*—Геол. журн., 1973, т. 33, вып. 1.
60. *Куковский Е. Г.* Термические и рентгенографические исследования продуктов выветривания амфиболитов юга Украинского кристаллического массива. Автореф. канд. дис. Изд-во Киевск. ун-та, 1956.
61. *Куковский Е. Г.* Докл. к собранию Междунар. комиссии по изучению глин. М., Изд-во АН СССР, 1960.
62. *Куковский Е. Г.*— ДАН СССР, 1961, т. 139, № 1.
63. *Куковский Е. Г.*— Коря выветривания, 1963, вып. 5, 1963.
64. *Куковский Е. Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1966.
65. *Куковский Е. Г.* Превращения слоистых силикатов. Киев, «Наукова думка», 1973.
66. *Куколев Г. В., Питак Н. В.* Труды Харьковск. политехн. ин-та, т. 26, вып. 6, 1959.
67. *Лазаренко Е. К.* Курс минералогии. Киев, Гос. изд-во техн. лит. Украины, 1951.
68. *Лазаренко Е. К.* Основы генетической минералогии. Изд-во Львовск. ун-та, 1963.
69. *Лазаренко Е. К. и др.* Минералогия и генезис камерных пегматитов Волыни. Львов, «Вища школа», 1973.
70. *Ледник В. Н.* Стекло и керамика, 1960, № 11.
71. *Лоддинг В.*— В кн.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. М., «Мир», 1964.
72. *Малеев М. Н.* Свойства и генезис природных питевидных кристаллов и их агрегатов. М., «Наука», 1971.
73. *Матяш И. В., Куковский Е. Г.*— Конституция и свойства минералов. 1970, № 4.
74. *Мельник Ю. М.* До мінералогії кори вивітрянання Західної Волині. Вид-во Львівськ. ун-ту, 1960.
75. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М., «Металлургия», 1972.
76. *Милло Ж.* Геология глин. М., «Недра», 1968.
77. *Мира О. П., Джексон М. Л.*— Кора выветривания, 1963, вып. 5.
78. *Михайлов Б. М.*— В кн.: Исследование и использование глин. Изд-во Львовск. ун-та, 1958.
79. *Михайлов Б. М.*— В кн.: Генезис бокситов. М., «Наука», 1966.
80. *Мовчан Н. П.*— Геол. журн., 1971, 31, вып. 2.
81. *Мовчан Н. П., Островская А. Б.*— Конституция и свойства минералов, 1973, вып. 7.
82. *Наковник Н. И.*— ЗВМО, 1958, ч. 87, вып. 4.
83. *Никитин В. Д.*—Кристаллография (Труды федоровской науч. сессии, 1952), 1955, вып. 4.
84. *Никитина А. П.* Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. М., «Недра», 1968.
85. *Никитина А. П., Витовская И. В., Никитин К. К.* Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. М., «Наука», 1971.
86. *Ничипоренко С. П.*— ДАН УССР, 1958, № 5.
87. *Ничипоренко С. П.* Основные вопросы теории процессов образования и формирования керамических масс. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
88. *Овчаренко Ф. Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
89. *Овчаренко Ф. Д., Ничипоренко С. П.*— Журн. Всесоюз. хим. о-ва, 1963, т. 8.
90. *Онищенко Р. И.*— В кн.: Кора выветривания на территории УССР, ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1971.
91. *Педро Ж.* Экспериментальные исследования геохимического выветривания кристаллических пород. М., «Мир», 1971.
92. *Петров В. П.*— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 95, 1948.
93. *Петров В. П.*— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 106, № 30, 1949.

94. *Петров В. П.*—В кн.: Вопросы петрографии и минералогии, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1953.
95. *Петров В. П.* Основы учения о древних корах выветривания. М., «Недра», 1967.
96. *Поваренных А. С.*— В кн.: Морфология, свойства и генезис минералов. Киев, «Наукова думка», 1965.
97. *Погребной В. Т.*— В кн.: Природные и трудовые ресурсы левобережной Украины и их использование. Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1967.
98. *Полынов Б. Б.* Кора выветривания. М., Изд-во АН СССР, 1934.
99. *Поспелов Г. Л.*— В кн.: Проблемы магмы и генезиса изверженных горных пород. М., Изд-во АН СССР, 1963.
100. *Разумова В. Н.* Кора выветривания латеритного и каолинового типа основных пород. М., «Наука», 1967.
101. *Разумова В. Н.*— В кн.: Каолиновые месторождения и их генезис. М., «Недра», 1968.
102. *Разумовский Н. К.*— В кн.: Кристаллография. Л., Изд-во Ленинградск. ун-та, 1955.
103. *Разумовский Н. К.*— Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, 1960, № 14.
104. *Ребиндер П. А.*— Труды Ин-та физ. химии АН СССР, вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1950.
105. *Ребиндер П. А.*— Труды Совет. по инж.-геол. свойствам горных пород и методам их изучения, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1956.
106. *Ребиндер П. А.*— Изв. АН СССР, отд-ние хим. наук, 1957, № 11.
107. *Рид В. Т.* Дислокация в кристаллах. М., «Металлургия», 1957.
108. *Русько Ю. А.*— Геол. журн., 1960, т. XX, вып. 5.
109. *Русько Ю. О.*— В кн.: Питання геохімії, мінералогії і петрографії. Київ, Вид-во АН УРСР, 1963.
110. *Русько Ю. А.*— В кн.: Морфология, свойства и генезис минералов. Киев, «Наукова думка», 1965.
111. *Русько Ю. А.*— В кн.: Кора выветривания на территории УССР, ч. 2. Киев, «Наукова думка», 1971.
112. *Русько Ю. А.*— Конституция и свойства минералов, 1971, вып. 5.
113. *Русько Ю. А.*— Конституция и свойства минералов, 1972, № 6.
114. *Русько Ю. А.*— В кн.: Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород, вып. 2. Киев, «Наукова думка», 1974.
115. *Русько Ю. А.*— Геохимия и рудообразование, 1974, № 3.
116. *Русько Ю. А.*— В кн.: Каолины. М., «Недра», 1974.
117. *Русько Ю. О., Иванов Ю. К.*— ДАН УРСР, сер. Б, 1972, № 8.
118. *Русько Ю. А., Иванов Ю. К.*— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1970, № 24, вып. 4.
119. *Русько Ю. А., Иванов Ю. К., Гамарник М. Я.*— Мин. сб., 1973, № 27, вып. 1.
120. *Русько Ю. А., Комская М. С.*— В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., Изд-во АН СССР, 1966.
121. *Самтоин Н. Д.*— ЗВМО, 1966, т. 95, вып. 4.
122. *Седлецкий И. Д.* Коллоидно-дисперсная минералогия. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
123. *Сивоконь В. И.* Изучение и оценка месторождений первичных каолинов. М., «Недра», 1969.
124. *Сонкин Л. С., Чайковская Н. И., Возианова Т. Г.*— Геол. журн., 1971, т. 31, вып. 2.
125. *Трофимов В. И. и др.*— Физика твердого тела, 1970, т. 12, вып. 2.
126. *Фекличев В. Г.* Микроструктуроморфологический анализ. М., «Наука», 1966.
127. *Финько В. И., Самтоин Н. Д., Чекин С. С.*— Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 7.
128. *Франк-Каменецкий В. А.*— Учен. зап. Ленинград. ун-та, 1950, № 102.
129. *Франк-Каменецкий В. А. и др.*— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972.
130. *Хашмов-Мальков В. Я.*— В кн.: Рост кристаллов, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1959.
131. *Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.

132. Хорошева Д. П.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 1.
133. Хорошева Д. П.— В кн.: Генезис бокситов. М., «Наука», 1966.
134. Чекин С. С., Самогин Н. Д., Финько В. И.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1972, № 11.
135. Черкинский Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Л., «Химия», 1967.
136. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
137. Чухров Ф. В. и др.— Изв. АН СССР, сер. геол., 1966, № 5.
138. Шафрановский И. И. Кристаллы минералов. Плоскогранные формы. Изд-во Ленинградск. ун-та, 1957.
139. Шафрановский И. И.— Мин. сб. Львовск. геол. о-ва, 1959, № 13.
140. Шутов В. Д., Александрова В. А., Лосиевская С. А.— В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
141. Эльянов М. Д., Кондрачук В. Ю.— В кн.: Материалы Харьковского отдела географического общества Украины, вып. 9. М., «Недра», 1970.
142. Эльянов М. Д., Додатко А. Д.— В кн.: Вопросы геологии и минералогии рудных месторождений, вып. 4. М., «Недра», 1971.
143. Alietti A.— Clay Minerals, v. 6, n. 3. 229—31, 1966.
144. Angel B. R., Hall P. L. International Clay Conference. Preprints, v. 1. Madrid, 1972.
145. Auger F. International Clay Conference, Kaolin symposium. Madrid, 1972.
146. Baburek J.— Silikat J., v. 8, n. 10, 252 — 61, 1969.
147. Barronet A.— Amer. Miner., v. 57, n. 7—8, 1972.
148. Bassett G. A.— Phyl. Mag., v. 3, n. 33, 1958.
149. Bates T. F.— Mineral Industries, v. 29, n. 8. Pensylv. State Univ., 1960.
150. Bates T. F., Commer J. J.— Clays and Clay Miner., Proc. 6th Nat. Conf., 1959.
151. Bates T. F., Hildebrand F. A., Swinford A.— Amer. Mineral., v. 35, 1950, n. 7—8.
152. Bates T. F., Hinckey D. N.— Progres Report 1958—1959. The Pensylv. State Univer., 1959.
153. Baumé A. Memoire sur les Argilles. Paris, 1770.
154. Boesman E., Schoemaker D.— C. R. Acad. Sci., t. 252, n. 13, 1961.
155. Bohor B. F., Hughes R. E.— Clays and Clay Minerals, v. 19, 1971, n. 1.
156. Borst R. L. International Clay conference. Kaolin symposium. Madrid, 1972.
157. Bragg L. The crystalline state. A general survey. V. I. G. Bell. and Sons Ltd. London, 1949.
158. Bramao L., Cady J. G., Hendricks S. B., Swerdlow M.— Soil Sci., v. 73, 1952, 273.
159. Brindley G. W., Comer J. J.—Clays and Clay Minerals. Proc. 4th Nat. Conf., 1956.
160. Brindley G. W., De Kimpe C.— Amer. Mineralog., v. 46, n. 9—10, 1961.
161. Brindley G. W., De Kimpe C.— Nature (Engl.), v. 190, n. 4772, 1961.
162. Brindley G. W., Robinson K.— Trans. Farad. Soc., v. 42 B, 198—205, 1946.
163. Bundy W. M., Johns W. D., Murray H. H.— TAPPI, v. 48, n. 12, 1965.
164. Bundy W. M., Johns W. D., Murray H. H.— Clays and Clay Minerals. Proc. 14th Nat. Conf., 1966.
165. Caillere S., Esteoule J., Henin S.—C. R. Acad. Sci., t. 254, 2380—2382, 1960.
166. Caillere P. S., Henin S.— Intern. Geol. Congress, 21th, Reports, Copenhagen, 1961.
167. Caillere S., Henin S.— Genese et Synthese des Argiles. Coll. Intern. CNRS, n. 105, 1962.
168. Casagrande A.— Boston Soc. Civil Engrs., p. 72—125, 1940.
169. Corbett W. J., Burson J. H., Young R. A.— Clays and Clay Minerals. Proc. 10th Nat. Conf., 1963.
170. Correns C. W.— Clay Minerals Bull., v. 4, 249—265, 1961.
171. Correns C. W.— Clays and Clay Miner. Proc. 10th Nat. Conf., 1963.
172. Curtis C. D., Spears D. A.— Clays and Clay Miner., v. 19, n. 4, 1971.
173. De Kimpe C., Gastuche M. C.— 7 th Intern. Congr. Soil Sci. Madison, U. S. A., 1960.

174. *De Kimpe C., Gastuche M. C.*— Amer. Mineralog., v. 49, 1964.
175. *De Kimpe C., Tardy Y.*— Bull. Gr. France Argiles, t. 19, n. 2, 1967.
176. *Dennenfeld F.* Thèse présentée a la Faculte des Science de l'Univers. de Strasbourg, 1970.
177. *De Vore G. W.*— Clays and Clay Miner. Proc. 6 th Nat. Conf., 1959.
178. *De Souza Santos P., Brindley G. W.*— Amer. Mineralog., v. 51, p. 1640—1648, 1966.
179. *Diamond S., Bloor G.*— Clays and Clay Miner., v. 18, n. 6, 1970.
180. *Eckhardt F. J.*— Proc. Internat. Clay Conf., Stockholm, 1963.
181. *Engelhardt W., Goldschmidt H.*— Heidelberg Beitz. Min. B. 4, 319—324, 1954.
182. *Fetch J. H., Robertson C. E., Polzer W. L.*— U. S. Geol. Surv. Water Supply Paper, 1535—I, 1964.
183. *Fieldes M.*— New Zealand J. Sci. and Techn., v. 37, n. 3, 1955.
184. *Fléurence A., Nicolas J.*— Bull. Gr. Fr. Argiles (Paris). T. XIV. n. 9, 1964.
185. *Frank F. C.*— Acta Crystal., v. 4, n. 6, 1951.
186. *Frederickson A. F.*— G. S. A. Bull., v. 62, 221—232, 1951.
187. *Fripiat J. J.*— Silicat. Ind., t. 23, 623—633, 1958.
188. *Fripiat J. J.*— Intern. Clay Conf. Preprints, 1972.
189. *Fripiat J. J., Gastuche M. C.*— Bull. INEA, Congo Belge, serie sci., t. 54, 1952.
190. *Gardner L. R.*— Amer. Mineralog., v. 55, n. 7—8, 1970.
191. *Gardner L. R.*— Amer. Mineralog., v. 57, n. 1—2, 1972.
192. *Garrels R. M.*— Research in Geochemistry, p. 25—27, N. Y., 1959.
193. *Garrels R. M., Howard P.*— Clays and Clay Miner. 6th Nat. Conf., 1959.
194. *Gastuche M. C.*— Silicat Ind., t. 24, 237—45, 313—20, 1959.
195. *Gastuche M. C., Fripiat J. J., De Kimpe C.*— I. Aspect Colloidal.— Genese et Synthèse des Argiles. Coll. Intern. CNRS, n. 105, Paris, 1962.
196. *Gastuche M. C., Fripiat J. J., De Kimpe C.*— II. Aspect cristallin. Genese et Synthèse des Argiles. Coll. Intern. CNRS, n. 105, Paris, 1962.
197. *Goldich S. S.*— Journ. Geol., v. 48, 17—58, 1938.
198. *Goldschmidt V. M.*— Econ. Geol., v. 17, 105—123, 1922.
199. *Gordon M., Tracey J. I., Ellis M. W.*— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper 299, 1958.
200. *Grim R.*— Internat. Clay Conf. Preprints, v. 2, Madrid, 1972.
201. *Grimshaw R. W., Heaton E., Roberts A. L.*— Trans. Ceram. Soc., v. 44, 76—92, 1945.
202. *Harman C. G., Fraulini F.*— J. Amer. Ceram. Soc., v. 23, 252—258, 1940.
203. *Harrison J. B.*— Imp. Bur. Soil Sci. Rothamsted Exper. St., 1934.
204. *Head C. M., Moody W. E., Mitchell L., Young R. A.*— Clays and Clay Miner., Proc. 10th Nat. Conf., 1963.
205. *Hénin S.*— Clays and Clay Miner. Proc. 4th Nat. Conf., 1956.
206. *Hénin S., Caillère S.*— Clay Miner. Bull., v. 5, n. 30, 1963.
207. *Hemley J. J.*— Amer. Journ. Sci., v. 257, 247—70, 1959.
208. *Hemley J. J., Jones W. R.*— Econ. Geol., v. 59, 538, 1964.
209. *Hemley J. J., Meyer C., Richter D. H.*— U. S. Geol. Surv., Prof. Paper., n. 424—D. 338, 1961.
210. *Hess P. C.*— Amer. Journ. Sci., v. 264, 289—309, 1966.
211. *Hinckley D. N.*— Clays and Clay Miner., Proc. 11th Nat. Conf., 1963.
212. *Holdridge D. A.*— The A. T. Green Book, 30, Brit. Ceram. R. A., 1959.
213. *Honjo G., Kitamura N., Mihama K.*— Clay Miner. Bull. v. 2, n. 12, 1954.
214. *Hope E. W., Kittrick J. A.*— Amer. Mineralog., v. 49, 859—866, 1964.
215. *Isphording W. C., Lodding W.*— Clays and Clay Miner., v. 16, n. 3, 1968.
216. *Jagodzinski H., Kunze G.*— Neues Jahrb. Miner. Mh. s. 137, 1954.
217. *Johns W. D.*— Miner. Mag., v. 30, 186—198, 1953.
218. *Johns W. D., Murray H. H.*— Prog. Abstr. Geol. Soc. Amer., v. 70, n. 2, 1959.
219. *Jonas E. C., Oliver R. M.*— Clays and Clay Miner., Proc. 15th Nat. Conf. 1967.
220. *Keller W. D.*— Amer. Assoc. Petrol. Geologists Bull., v. 42, p. 233—245, 1958.
221. *Keller W. D.*— Soil Clay Mineralogy. Univ. N. Carolina Press, 1964.
222. *Keller W. D., Pickett E. E., Reesman A. L.*— Proc. Intern. Clay Conf. Israel, v. 1, 1966.
223. *Kelley W. P., Page J. B.*— Soil Sci. Soc. Amer. Proc. v. 7, p. 175—181, 1942.
224. *Kittrick J. A.*— Clays and Clay Miner., v. 18, n. 5, 1970.

225. Kraus J., Horvath J.— Intern. Clay Conf. Kaolin Symposium. Madrid, 1972.
226. Lagache M.— Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., t. 88, p. 223—253, 1965.
227. La Iglesia-Fernandes A., Martin-Vivaldi J. L.— Intern. Clay Conf. Preprints, v. 1, Madrid, 1972.
228. Lambe T. W.— Amer. Soc. Civil Engrs. Proc. Journ. Soil Mech. Found. Div., v. 79, p. 1—49, 1953.
229. Linares J., Huertas F.— Science (USA), v. 171, n. 3974, 1971.
230. Livingstone D. A.— 6th ed. U. S. Geol. Survey Prof. Paper., v. 440 G, p. 64, 1963.
231. Lloyd M. K., Conley R. F.— Clays and Clay Miner., v. 18, n. 1, 1970.
232. Lodding W.— Amer. Mineralog., v. 57, n. 1—2, 1972.
233. Malden P. J., Meads R. E.— Nature (Engl.), v. 215, n. 5103, 1967.
234. Mansfield Ch. F., Bailey S. W.— Amer. Mineralog., v. 57, p. 411—425, 1972.
235. Mattson S., Hester J. B.— Soil. Sci., v. 39, 1935.
236. Millot G. Relations entre la constitution et la genèse des roches sedimentaires argileuses. Thèse sci. Nancy, 1949.
237. Mitchell B. D.— Coll. Internat. CNRS n. 105, Paris, 1962.
238. Murray H. H.— Amer. Mineralog. v. 39, n. 1—2, 1954.
239. Murray H. H.— Clays and Clay Miner. Proc. 10th Nat. Conf., 1963.
240. Murray H. H., Lyons S. C.— Clays and Clay Miner. Proc. 4th Nat. Conf., 1956.
241. Murray H. H., Lyons S. C.— Clays and Clay Miner. Proc. 8th Nat. Conf., 1960.
242. Noll W.— Mineralog. petrog. Mitt., b. 48, s. 210—246, 1936.
243. Noll W., Kircher H.— Neus Jahrb. Miner., Mh. H. 10, 1951.
244. Oberlin A., Freulon J. M.— Bull. Soc. Franc. Miner., Crist., t. 81, p. 186—189, 1958.
245. Oberlin A., Tchoubar C.— Silicates Ind., t. 24, p. 196—202, 1959.
246. O'Brien N. R.— Clays and Clay Miner., v. 19, n. 6, 1971.
247. O'Brien N. R., Harrison W.— Marine Sediments, v. 3, p. 1—4, 1967.
248. O'Brien N. R., Orlopp D. E.— Trans. Illinois Acad. Sci., v. 57, p. 84—87, 1964.
249. Ormsby W. C., Shartsis J. M.— Journ. Amer. Cer. Soc., v. 45, n. 8, 1962.
250. Parham W. E.— Clays and Clay Miner., v. 17, n. 1, 1969.
251. Pedro G., Berrier J. C. R.— C. R. Acad. Sci., t. 262, ser. D, p. 129—732, Paris, 1966.
252. Prabhakaram P.— NML Technical Journ., v. 7, n. 2, 1965.
253. Prescott J. A., Pendleton R. L.— Commonwealth Bur. Soil. Sci., (Gr. Brit.) Technic. Commun., 1952.
254. Pusch R.— Statens Rad for Byggnadsforskning Handlingar, v. 40, p. 150, 1962.
255. Radoslovich E. W.— Amer. Mineralog. v. 48, March—Apr., 1963.
256. Range K. J., Range A., Weiss A.— Proc. Intern. Clay Conf., v. 1, p. 3—13, Israel Univ. Press, Jerusalem, 1969.
257. Robertson R. H. S., Brindley G. W., MacKenzie R. C.— Amer. Mineralog. v. 39, p. 118—139, 1954.
258. Rodrigue L., Poncelet G., Herbillon A.— Intern. Clay Conf. Preprints, v. 1. Madrid, 1972.
259. Rosenqvist J. Th.— Amer. Soc. Civil Engrs. Proc., Journ. Soil Mech. Found. Div., v. 85, p. 31—53, 1959.
260. Rosenqvist J. Th.— Norwegian Geotechn. Inst., v. 54, p. 1—19, 1963.
261. Ross C. R., Kerr P. F.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, v. 165 E, p. 151—176, 1931.
262. Roy H.— Trans. Indian Ceram. Soc., v. 26, n. 5, 1967.
263. Rusko Ju. A., Komskaja M. S.— IBAUSIL, Kurzreferate, Weimar, 1970.
264. Sand L. B.— Amer. Mineralog., v. 41, p. 28—40, 1956.
265. Sato H.— Journ. Jap. Assoc. Miner., Petrol. and Econ. Geol., v. 64, n. 6, 1970.
266. Scheffield R. K., Samson H. R.— Faraday Soc. Discuss., v. 18, p. 135—145, 1954.
267. Sella C., Conjeaud P., Trillat J.— C. R. Acad. Sci. Franc., t. 249, p. 1987—1990, 1959.

268. *Shaw B. T., Humbert R. P.*— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v. 6, p. 146—149, 1941.
269. *Shaw R., Steadman R., Pugh J. D.*— Zeit. f. Krist., v. 122, n. 3, 4, 1965.
270. *Siffert B.*— Memoire du service de la carte geologique d'Alsace et de Lorraine, n. 21, Univer. de Strasbourg, 1962.
271. *Siffert B., Wey R.*— C. R. Acad. Sci. France, t. 253, p. 142—145, 1961.
272. *Stoch L.*— Ceramica, 2. Polska Akademia Nauk. oddzial Krakowie. Warszawa, 1964.
273. *Stoch L., Sikora W.*— Sprazozd. posiedzen Komisji lip.— grudz. 1966, PAN, Oddz. Krakowie, s. 651—655, 1967.
274. *Strese H., Hofmann U.*— Z. anorg. allg. Chem., t. 247, p. 65, 1941.
275. *Stranski I. N.*— Zs. Phys. Chem. 17B, n. 127, 1932.
276. *Stubican V.*— Mineral. Mag., v. 32, p. 38—52, 1959.
277. *Takahashi H.*— Bull. Chem. Soc. Japan, v. 31, n. 3, 1958.
278. *Tamm O.*— Medd. skogs fürs Inst., Stockholm. H. 2—7, 1934.
279. *Tan T. K.*— Proc. 4th Intern. Conf. Soil Mech. Found. Eng., v. 3, p. 87—89, 1958.
280. *Tchoubar C.* These sci.— Bull. Soc. franc. Miner. Crist., t. 88, p. 483—518, 1965.
281. *Van Olphen H.* An introduction to clay colloid chemistry. Wiley, New York, 1965.
282. *Veniale F.*— Rend. Soc. Miner. Italian. v. 19, p. 213—233, 1963.
283. *Vitlensky J., Kupka F.*— Sborn. geol. ved. rada, TG 2, Praha, 1962.
284. *Whittaker H.*— Journ. Amer. Ceram. Soc. v. 22, p. 16, 1939.
285. *Webb W.*— Growth and perfection of crystals, 4, 1958.
286. *Weiss A., Russow J.* 1963 — Internat. Clay Conf. v 2, Pergamon Press, 1965.
287. *Wiewiora A., Brindley G. W.*— Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo, Japan. Israel Univers. Press. Jerusalem, 1969.
288. *Wollast R.*— Acad. Royal Sci. Outre—mer Bull. Seance Belges, t. 2, 1963.
289. *Wollast R.*— Geochim. Cosmochim. Acta, v. 31, p. 635—648, 1967.
290. *Worrall W. E., Cooper A. E.*— Clay Minerals, v. 6, n. 4, 1966.
291. *Worrall W. E., Grimshaw R. W., Roberst A. L.*— Trans. Brit. Ceram. Soc., v. 57, p. 363, 1958.
292. *Yada K.*— Acta Crystallogr., v. 23, p. 704, 1967.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Глава I. Продукты каолинизации кристаллических пород Украинского щита . . . . .</b>	<b>5</b>
Развитие каолиновой коры выветривания . . . . .	5
Минералогические типы профилей каолиновой коры выветривания . . . . .	10
Основные черты минералогии и геохимии первичных каолинов . . . . .	19
Остаточные породообразующие минералы . . . . .	19
Остаточные аксессуарные минералы . . . . .	20
Гипергенные и эпигенетические минералы . . . . .	21
Химизм каолинитов и каолинов . . . . .	25
<b>Глава II. Структурные особенности каолинитов . . . . .</b>	<b>34</b>
Неупорядоченность структуры каолинита и ее природа . . . . .	34
Критерии упорядоченности структуры каолинита . . . . .	37
Структурные вариации каолинита в коре выветривания . . . . .	39
Структурный типоморфизм каолинитов . . . . .	48
<b>Глава III. Кристалломорфология каолинитовых минералов . . . . .</b>	<b>56</b>
Морфология каолинитовых индивидов . . . . .	58
Кристалломорфологические вариации каолинитов в коре выветривания Украинского щита . . . . .	64
Соотношение между кристалломорфологическим и структурным совершенством каолинитов . . . . .	69
Микротопоморфология каолинитов . . . . .	73
Морфология галлуазитов . . . . .	77
<b>Глава IV. Процесс каолинизации кристаллических пород при выветривании . . . . .</b>	<b>84</b>
Каолинизация основных породообразующих минералов . . . . .	84
Псевдоморфизация — следствие метасоматического характера каолинизации . . . . .	105
Физико-химический аспект метасоматического процесса каолинизации . . . . .	112
Механизм каолинизации алюмосиликатов . . . . .	118
Каолинизация и латеритизация . . . . .	128

Глава V. Влияние онтогенических особенностей каолинитов на физико-химические и реологические свойства каолинового сырья	133
Влияние упорядоченности структуры и кристалломорфологического развития каолинитов на их физико-химические свойства	133
Зависимость структурно-механических свойств паст каолинов от морфологии каолинита	142
Значение онтогенических особенностей каолинитов при использовании каолинового сырья	148
Литература	151

**Юрий Алексеевич Русько**  
**КАОЛИНИЗАЦИЯ И КАОЛИНЫ**  
**УКРАИНСКОГО ШИТА**

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

Редактор *О. И. Калашикова*  
 Художественный редактор *И. Н. Косарева*  
 Оформление художника *Н. Ю. Слепцовой*  
 Технический редактор *И. А. Ратнер*  
 Корректор *Л. М. Тищенко*

Сдано в набор 30.XII 1975 г. Подписано к печати 9.VI 1976 г. БФ 07382.  
 Изд. № 159. Зак. 5-990. Тираж 1000. Бумага № 1, 60×90<sup>1/16</sup>. Усл. печ.  
 листов 12,0(10,0+2,0 на мелованной бумаге). Учетно-изд. листов 13,09.  
 Цена 1 руб. 38 коп.

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

Киевская книжная типография научной книги Республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР, Киев, Репина, 4.

1 руб. 38 коп.

1912

«НАУКОВА ДУМКА»